

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-175654

(43)Date of publication of application : 24.06.2004

(51)Int.Cl.

C04B 38/00  
B01D 53/86  
B01J 32/00  
B01J 35/04  
C04B 41/85  
F01N 3/02  
// B01D 39/20

(21)Application number : 2003-293769

(71)Applicant : HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 15.08.2003

(72)Inventor : SUWABE HIROHISA  
OTSUBO YASUHIKO

(30)Priority

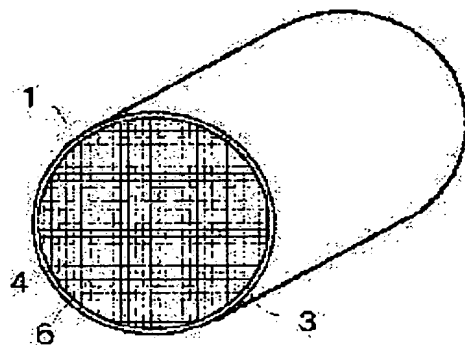
Priority number : 2002326852 Priority date : 11.11.2002 Priority country : JP

## (54) CERAMIC HONEYCOMB STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a ceramic honeycomb structure in which crack due to thermal shock hardly extends to a partition wall even if the thermal shock occurs and which has thermal shock resistance and reliability.

SOLUTION: In the ceramic honeycomb structure, an external wall part having an external surface is formed by filling the recessed groove of a ceramic honeycomb main body in which the recessed groove is opened to the outside and extends in the axial direction. By at least providing a stress releasing part formed in the space part of the surface of the external wall part or between the recessed groove and a member constituting the external wall part, the stress due to the thermal shock is released in the stress releasing part and the crack hardly occurs on the partition wall even if the thermal shock acts in the ceramic honeycomb structure.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.08.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

BEST AVAILABLE COPY

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface The ceramic honeycomb structure object characterized by having the stress disconnection section at least in the part between said outer wall section or the outer wall section, and a concave.

[Claim 2]

The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface The ceramic honeycomb structure object characterized by having the stress disconnection section at least in each part between said outer wall section and the outer wall section, and a concave.

[Claim 3]

The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 or 2 characterized by being the opening section in which the stress disconnection section in said outer wall section carried out opening to the outside surface.

[Claim 4]

The ceramic honeycomb structure object according to claim 3 characterized by the sum total of the die length of the opening section which carried out opening to said outside surface being 1 or more times of a ceramic honeycomb structure object overall length.

[Claim 5]

The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 or 2 characterized by being the opening formed between the members and concaves from which said outer wall section and the stress disconnection section between concaves constitute the outer wall section.

[Claim 6]

The ceramic honeycomb structure object according to claim 5 characterized by the number percentage of the concave which has the opening formed between the members and concaves which constitute said outer wall section being 5% or more of all concaves.

[Claim 7]

The ceramic honeycomb structure object according to claim 1 to 6 characterized by for the porosity of the ingredient which constitutes said septum being 50 - 80%, and average pore size being 10-50 micrometers.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the thin wall ceramic honeycomb structure object used for a ceramic honeycomb structure object especially the large-sized ceramic honeycomb structure object used for the catalyst support for emission gas purification and the particle uptake filter of a diesel power plant, or the catalyst support for automobile exhaust purification.

[Background of the Invention]

[0002]

In order to reduce the harmful matter contained in the exhaust gas of engines, such as an automobile, from the maintenance side of a local environment or earth environment, the catalytic converter for exhaust gas purification and the filter for particle uptake which used the ceramic honeycomb structure object are used. Drawing 1 is the perspective view of a honeycomb structure object. As shown in drawing 1, the honeycomb structure object 1 usually has the cell of a large number formed by the peripheral wall 3 and the septum which intersects perpendicularly with the inner circumference side of this peripheral wall 3 respectively. And the honeycomb structure object 1 is firmly grasped by the grasping member arranged between stowage container inner skin and the peripheral-wall peripheral face of a honeycomb structure object, and is contained so that it may not move within a metal stowage container (not shown).

[0003]

The honeycomb structure object 1 is conventionally manufactured at the following processes.

The Plastic solid which has the honeycomb structure in which the peripheral wall 3 and the septum 4 were formed is acquired by carrying out extrusion molding of the ceramic plastic matter which mixed and kneaded cordierite generation raw material powder, a shaping assistant and an ostomy agent, and water, and obtained them through special metal mold. Next, in the drying furnace, evaporation desiccation of the moisture in a Plastic solid etc. was carried out, and further, after removing shaping assistants, such as a binder in a Plastic solid, etc. in a firing furnace, the honeycomb structure object 1 which calcinates under predetermined temperature, has a predetermined configuration and reinforcement, and has detailed pore in a peripheral wall 3 or a septum 4 had been acquired.

[0004]

Die length by 150mm or more A large-sized ceramic honeycomb structure object 150mm or more, [ the outer diameter for diesel power plants ] When the thickness of a septum 4 manufactures the thin honeycomb structure object 1 with 0.2mm or less, Since the self-weight of a Plastic solid was too large at the time of extrusion molding or own reinforcement of a Plastic solid was inadequate for it, supporting a self-weight could not be finished, and the septum 4 of the periphery section of a peripheral wall 3 was crushed, or it deformed, and there was a problem that predetermined reinforcement was not obtained after baking.

[0005]

In order to solve this problem, in the patent reference 1, a shaping assistant and/or ostomy material are added and prepared at a cordierite-ized raw material. Mixed kneading is carried out and it plasticizes possible [ extrusion molding ]. This ceramic \*\*\*\* Extrusion molding, After considering as the baking object which dries, calcinates and has honeycomb structure, removal processing which makes smaller than a predetermined dimension the peripheral wall 3 and its periphery section of the baking object which has this honeycomb structure by the grinding process is performed. The periphery which carried out removal processing is made to apply, dry and harden a coating material, the outer wall section is formed, and the method of making the septum and the outer wall section of honeycomb structure unify is indicated. Since

the peripheral wall 3 and its periphery section of the baking object which has honeycomb structure are removed by the grinding process according to this approach and the cel which the periphery section of a peripheral wall deformed can be removed, it is supposed that the mechanical strength of a honeycomb structure object can be made high. Moreover, also when the roundness of the whole baking object which has honeycomb structure is low, it is supposed that dimensional accuracy will improve by forming the outer wall section after a grinding process raises roundness. And as a coating material for forming the outer wall section used in this conventional approach, if ceramic fiber and an inorganic binder are used, reinforcement of the outer wall section can be made high, and since a coefficient-of-thermal-expansion difference with the baking object which has honeycomb structure can be lessened if it is of the same kind, for example, cordierite powder is further added with a honeycomb structure object body to a coating material, it is supposed that it is desirable.

[0006]

Furthermore, in order to acquire the honeycomb structure object in the honeycomb structure object of the above configurations which has improved the peeling resistance from the honeycomb structure object body of the outer wall section, and was excellent in thermal resistance and thermal shock resistance, In the patent reference 2, the outer wall section (outer shell layer) A cordierite particle and/or ceramic fiber, The ceramic honeycomb structure object characterized by coming to constitute from an amorphous oxide matrix formed with the colloidal silica or the colloidal alumina which exists among them is indicated. The configuration of this conventional ceramic honeycomb structure object is explained below using drawing 2 and drawing 3 . According to the technique given in the patent reference 2, what is located in the outermost periphery among the cels of a large number which were surrounded by the septum 4 and divided mutually by not having a septum between the exteriors The ceramic honeycomb body 14 which forms the concave 12 which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, Carrying out reinforcement effective in the honeycomb body 14, since the concave 12 extended to shaft orientations was filled up with coat material and the outer wall section (outer shell layer) 16 is formed The fall of the thermal shock reinforcement of the honeycomb structure object which prevents the fall of the honeycomb structure object by exfoliation of the coat layer which is an outer shell layer on the strength while in use, and is caused in the case of reinforcement of a honeycomb structure object is carried out to the ability to make it control effectively. The coat material used with this technique And a cordierite particle and/or ceramic fiber, The 100 weight sections of said cordierite particle and/or ceramic fiber are received in colloid oxide as a principal component, including the colloid oxide which consists of colloidal silica or a colloidal alumina. by solid content conversion, 3 - 35 weight section comes out comparatively, and it blends -- making -- \*\*\*\* -- this range -- the aggregate -- a cordierite particle and ceramic fiber are fully fixed -- making -- the heat characteristic of the outer wall section (outer shell layer) 16 -- it is supposed further that aggravation of the heat characteristic of the honeycomb structure object itself can be prevented.

[0007]

[Patent reference 1] The patent No. 2604876 official report

[Patent reference 2] The patent No. 2613729 official report

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0008]

Although the septum of the periphery section of a peripheral wall which generates these technical means in case die length carries out [ an outer diameter ] extrusion molding of the comparatively large-scale ceramic honeycomb structure object 150mm or more by 150mm or more could solve the problem which crushes or deforms as a result of this invention person's etc. estimating the Prior art of a publication in the above-mentioned patent reference 1 and 2, there were the following troubles.

[0009]

Although that the ingredient which forms the outer wall section indicated by the technique given in the above-mentioned conventional patent reference 1 and 2 chooses the small thing of a coefficient-of-thermal-expansion difference with the ingredient which constitutes the septum of a honeycomb body could make small thermal stress concentrated on the interface of a honeycomb body and the outer wall section and it was made desirable, it was difficult to have made both coefficient of thermal expansion substantially in agreement.

Although the temperature of the core of a ceramic honeycomb structure object will rise if rapid heating of such a ceramic honeycomb structure object is carried out with exhaust gas Since the outer wall section is in contact with the OAT through the grasping member and the metal vessel and the temperature of a periphery

wall cannot rise easily, According to the temperature gradient of a core and the outer wall section, an operation and a crack occur in an outside surface, and tensile stress penetrates to it the outer wall section and the concave interface which have fixed firmly, and comes to progress to the septum of the cel which adjoined continuously at it. If a crack progressed to a septum, since a septum was omitted, the purification engine performance of exhaust gas would fall or the passage of an entrance side and an outlet side would be open for free passage in the case of the filter for particle uptake, it might develop into the very important problem concerning the purification engine performance of the exhaust gas purge that the collection efficiency of a particle falls.

[0010]

The cel which was made in view of the above-mentioned problem, and is located in the outermost periphery the purpose of this invention therefore, by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with the concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface Even if a thermal shock occurs, the crack by the thermal shock is to offer the ceramic honeycomb structure object having thermal shock resistance and dependability which made it hard to progress even to a septum.

[Means for Solving the Problem]

[0011]

this invention persons considered progress to the difference in the coefficient of thermal expansion of the ingredient which makes a subject cordierite which constitutes the coefficient of thermal expansion and the outer wall section of the nature of cordierite ceramic ingredient generally used on the honeycomb body which was not able to be attained, and the septum of a thermal shock crack generated in connection with it by the Prior art. The following things were considered as a result of manufacturing the conventional nature of cordierite ceramic honeycomb structure object, while this invention person etc. referred to the patent reference 1 and 2 using the extrusion method.

the kaolin which is hexagon-head plate crystal when the raw raw material of cordierite is extruded and it fabricates on a honeycomb structure object -- the object for extrusion molding -- in case a slit with the narrow width of face of a mouthpiece is passed, orientation is carried out along the inside of the field of a septum. In a subsequent baking process, since a hexagonal prism-like cordierite crystal is generated in the direction of a right angle to the crystal of a kaolin, it is formed so that the direction of a c-axis of a cordierite crystal may become parallel to the septum side of honeycomb structure. Although the coefficient of thermal expansion of a cordierite crystal has the anisotropy, and the coefficient of thermal expansion of extrusion molding and the calcinated honeycomb structure object shows the high coefficient of thermal expansion according a raw raw material to an a-axis in the thickness direction of a septum since the direction of an a-axis is  $+2.9 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  and the direction of a c-axis is  $-1.1 \times 10^{-6}/\text{degree C}$  A low thermal expansion by which the c-axis and the a-axis were compounded is shown, and a direction parallel to a septum comes to show a low-fever expansion coefficient as the whole honeycomb body.

What is located in the outermost periphery of the honeycomb body which consists of such nature ceramics of cordierite by not having a septum between the exteriors If it calcinates desiccation or if needed after making into the shape of a slurry the coat material which consists of the cordierite aggregate of the conventional technique, ceramic fiber, an inorganic binder, etc. and applying it to the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations The coefficient of thermal expansion becomes large from the septum by which the cordierite crystal is carrying out orientation of the outer wall section which applied coat material inevitably from that the orientation of a cordierite crystal is not obtained, and containing the ceramic fiber with which coefficients of thermal expansion differ, and an inorganic binder. Since the outer wall section which has such a coefficient-of-thermal-expansion difference, and a concave fix firmly and are made to unify by adhesive strength with the inorganic binder in the member which even the square corner section of a concave is filled up with the member which constitutes the outer wall section as shown in drawing 3 , and moreover constitutes the outer wall section etc., the residual stress accompanying adhesion will be inherent in both interface. Since the coefficient of thermal expansion of the outer wall section is larger than a septum, specifically to the septum which constitutes tensile stress and a concave in the outer wall section, compressive stress remains. When the exhaust gas purge was equipped with the ceramic honeycomb structure object with which this residual stress is inherent, it was put to hot exhaust gas and the repeat thermal shock was received, it traced that the crack which excessive thermal stress concentrates on the interface of the outer wall section and a concave, and opens for free passage from the outer wall section to a septum comes to occur.

The porosity of a septum especially fixing force such of a concave and the outer wall section 50% or more, When average pore size is 10 micrometers or more, in case the coat material for forming a peripheral wall is applied Since coat material tended to enter into the pore in the septum which constitutes a concave, the so-called anchor effect became large and the fixing force of a septum and the outer wall section became large, residual stress also becomes large and the crack generated in the outer wall section tended to progress even to a septum.

Although the above explained as an example the nature honeycomb body of cordierite which has a low-thermal expansion coefficient Even if it is the case where a honeycomb body is formed with ceramics other than cordierites, such as an alumina, a mullite, silicon nitride, and silicon carbide, in the coat material for forming the outer wall section In order to make a body and the outer wall section fix, it is necessary to make things other than the ceramic ingredient which constitutes the body of an inorganic binder etc. contain, and it is difficult to make in agreement the coefficient of thermal expansion of a body and the outer wall section, and the problem on which the crack by the thermal shock progresses even to a septum from the outer wall section is generated similarly.

this invention person etc. examined even to the septum the crack generated on the outer wall section front face by the thermal shock paying attention to a gestalt of a periphery wall which is not developed, and hit on an idea to this invention.

[0012]

Namely, the ceramic honeycomb structure object of this invention The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface, it is characterized by having the stress disconnection section at least in the part between said outer wall section or the outer wall section, and a concave.

Moreover, the ceramic honeycomb structure object of this invention The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface It is characterized by having the stress disconnection section at least in each part between said outer wall section and the outer wall section, and a concave.

In the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that it is the opening section in which the stress disconnection section in said outer wall section carried out opening to the outside surface. Moreover, in the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that the sum total of the die length of the opening section which carried out opening to said outside surface is 1 or more times of a ceramic honeycomb structure object overall length.

In the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that it is the opening formed between the members and concaves from which said outer wall section and the stress disconnection section between concaves constitute said outer wall section. Moreover, in the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that the number percentage of the concave which has the opening section formed between the members and concaves which constitute said outer wall section is 5% or more of all concaves, and it is still more desirable that it is 20% or more.

Furthermore, in the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that the porosity of the ingredient which constitutes said septum is 50 - 80%, and average pore size is 10-50 micrometers.

[0013]

Hereafter, an operation of this invention and effectiveness are explained.

The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum the ceramic honeycomb structure object of this invention by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface In having the stress disconnection section at least in the part between said outer wall section or the outer wall section, and a concave, the thermal shock resistance of a honeycomb structure object improves sharply. namely, when rapid heating of the ceramic honeycomb structure object of this invention is carried out by exhaust gas If the stress disconnection section for opening the stress generated in the outer wall section by the thermal shock is formed at least in the part between the

outer wall section or the outer wall section, and a concave, since this stress disconnection section will open thermal shock stress wide and a crack will stop being able to progress to a septum easily, It can prevent a septum being omitted and developing into the fatal problem concerning the purification engine performance of the exhaust gas purge that the purification engine performance of exhaust gas falls, or the passage of an entrance side and an outlet side is open for free passage in the case of the filter for particle uptake, and the collection efficiency of a particle falls.

Moreover, the ceramic honeycomb structure object of this invention The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object which has the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and forms an outside surface From having the stress disconnection section at least in each part between said outer wall section and the outer wall section, and a concave, the thermal shock resistance of a honeycomb structure object improves sharply further. That is, when the stress disconnection section exists at least in each part between the outer wall section and the outer wall section, and a concave, the effectiveness of opening thermal shock stress becomes larger, and the effectiveness of preventing the crack by the thermal shock progressing to a septum becomes larger. For this reason, it can prevent a septum being omitted and developing into the fatal problem concerning the purification engine performance of the exhaust gas purge that the purification engine performance of exhaust gas falls, or the passage of an entrance side and an outlet side is open for free passage in the case of the filter for particle uptake, and the collection efficiency of a particle falls.

When the stress disconnection section in said outer wall section is the opening section which carried out opening to the outside surface, the thermal shock resistance of the ceramic honeycomb structure object of this invention of a honeycomb structure object improves sharply. That is, since the opening section which carried out opening to the outside surface of the outer wall section beforehand is formed and the thermal shock stress which acts on the outer wall section when the aperture width of the opening section concerned is expanded is wide opened when rapid heating of the ceramic honeycomb structure object of this invention is carried out by exhaust gas, the crack by the thermal shock exceeds the junction interface of the outer wall section and a septum, and can prevent progressing to a septum.

The pore which exists between the ceramic aggregate with which aperture width [ in / in the opening section here / an outside surface ] pointed out the thing of a long and slender configuration with a die length of 100 micrometers or more by 2 micrometers or more typically, and was formed in the outer wall section, an inorganic binder, etc. is distinguished. For example, as shown in a mimetic diagram at drawing 4 , the opening section 21 is formed in the outside surface of the outer wall section 16 with which the concave 12 prolonged in shaft orientations was filled up, and the tip of the depth direction may have reached to the case where it has closed in the outer wall department, and a concave 12. The scanning electron microscope photograph which was formed intentionally and which observed this opening section from the outside-surface side is shown in drawing 5 .

Moreover, the opening section may exist in a circumferential direction etc., as shown not only when it exists in shaft orientations, as shown in drawing 6 (a), (b), and (c), but in drawing 6 (d) and (e), and as shown in drawing 6 (f), even if it exists in the shape of a tortoise shell, it is effective in opening said stress by the thermal shock, as stated.

Although having presupposed that it is desirable that the sum total of the die length of the opening section which carried out opening to said outside surface is 1 or more times of a ceramic honeycomb structure object overall length here has large effectiveness if it carries out from a viewpoint which will open thermal shock stress if much opening sections exist If the sum total of the die length of the opening section has a 1 or more-time ceramic honeycomb structure object overall length, since the circumferential direction component of the thermal shock stress generated in the outer wall section of a honeycomb structure object at least can be continued and opened for the overall length of a ceramic honeycomb structure object, it is because the effectiveness on a thermal shock disposition is acquired. Here, the sum total of the die length of the opening section is the sum total of opening section die length which carried out opening to the outside surface in one honeycomb structure object, and when more than one exist in one honeycomb structure object, it expresses with these total. For example, in drawing 6 (a), the sum total of the die length of the opening section corresponds by 1 time the ceramic honeycomb structure object overall length, and drawing 6 (c) corresponds, when the sum total of the die length of the opening section is somewhat larger than 1 time of a ceramic honeycomb structure object overall length.

In addition, if the sum total of the die length of the opening section is 3 or more times of a ceramic

honeycomb structure object overall length, the effectiveness will become large more.

[0014]

Moreover, when said outer wall section and the stress disconnection section between concaves are the openings formed between the members and concaves which constitute the outer wall section, the thermal shock resistance of the ceramic honeycomb structure object of this invention of a honeycomb structure object improves sharply. Namely, the ceramic honeycomb structure object of this invention It compares with the conventional technique of filling up with the member which there is no opening as shown in drawing 3 , and constitutes the outer wall section even in the square corner section of a concave. As shown in drawing 7 and drawing 8 , when rapid heating is carried out, for example by exhaust gas from the opening being formed between the members and concaves which constitute the outer wall section In order that it may be absorbed in the opening where the crack generated with the thermal shock stress generated in an outer wall section outside surface was formed between the outer wall section and the septum by which a concave is constituted and thermal shock stress may open as a result, This crack exceeds the junction interface of the outer wall section and a septum, and can prevent progressing to a septum. Moreover, since the adhesion area between the outer wall section and the septum which constitutes a concave is small and the ceramic honeycomb structure object of this invention can reduce the residual stress produced according to the coefficient-of-thermal-expansion difference of a both interface, it also has the effectiveness of being hard to generate the crack by the thermal shock.

The thing with desirable the number percentage of the concave which has the opening section between the members and concaves which constitute said outer wall section in the ceramic honeycomb structure object of this invention being 5% or more of all concaves is because effectiveness is large if it carries out from a viewpoint which opens thermal shock stress when many concaves which have the opening section between the members and concaves which constitute said outer wall section exist. It is still more desirable if it is 20% or more. If the number rate of the concave which has the opening section between the members and concaves which constitute said outer wall section exceeds 95%, while the adhesion area between the septum which constitutes a concave, and the member which constitutes the outer wall section will decrease and AISI static reinforcement will fall, since the outer wall section becomes easy to exfoliate from a ceramic honeycomb body, it is not desirable. The more desirable number percentage of the concave which has the opening section between the members and concaves which constitute the outer wall section is 20 - 90% of all concaves.

The member which constitutes the outer wall section, and the concave which has the opening section between concaves here The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum as shown to drawing 7 in a cross section by not having a septum between the exteriors As the thing of the concave into which all the fields of said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations are not filled up with periphery wall material is said and it is shown in drawing 8 The inside of the concave die length 51-52-53-54 formed on the intersections 52 and 53 of the septum which constitutes the edges 51 and 54 and concave of the septum which constitutes a concave, The rate of the die length 51-55 of the part in contact with the member which constitutes the outer wall section, i.e., contact section die length, 56-57, and the sum total die length of 58-54 says the thing of 95% or less of concave. Although the opening formed between the members and concaves which constitute the outer wall section was explained here using one cross section of a concave, when this opening is continuously formed in the shaft orientations of a honeycomb structure object, it is desirable in the semantics which carries out the solution method of the thermal shock stress generated on the whole honeycomb structure object. However, even if the gestalt shown in drawing 8 needs to cover a shaft-orientations overall length, the gestalt of this opening does not need to have it and the rates of the contact die length of the member and septum which constitute the outer wall section to concave die length differ, it has the effectiveness of opening thermal stress. [ altogether same ]

[0015]

In the ceramic honeycomb structure object of this invention, the thing with desirable the porosity of the ingredient which constitutes said septum being 50 - 80%, and average pore size being 10-50 micrometers is based on the following reasons. In the honeycomb structure object which made the septum which forms the outer wall section which is filled up with the concave of the honeycomb body which forms the concave which carries out opening to the exterior of this invention, and is extended to shaft orientations, and forms an outside surface, and constitutes a concave, and the outer wall section unify When porosity is 50% or more, the ingredient which constitutes the outer wall section tends to enter into the pore in a septum.



Although it is desirable from the so-called anchor effect becoming large, and the outer wall section and a concave being unified, and being able to enlarge the mechanical strength of a honeycomb structure object, when porosity exceeds 80%, since the reinforcement of the septum of a honeycomb structure object itself falls and the mechanical strength of a honeycomb structure object falls, it is not desirable. When it is represented for example, with AISI static reinforcement, the AISI static reinforcement of a honeycomb structure object fell and it is used as catalyst support or a particle uptake filter, since it may damage with mechanical stress, such as vibration from an engine, and road surface vibration, and the exhaust gas purification engine performance may fall, the mechanical strength said here is not desirable. Moreover, similarly, when average pore size is 10 micrometers or more, it is desirable from the ingredient which constitutes the outer wall section tending to enter into the pore in a septum, the so-called anchor effect becoming large, and the outer wall section and a concave being unified, and being able to enlarge the mechanical strength of a honeycomb structure object, but when average pore size exceeds 50 micrometers, since the reinforcement of the septum of a honeycomb structure object itself falls and the mechanical strength of a honeycomb structure object falls, it is not desirable. Moreover, when porosity is set and average pore size is set to 10 micrometers or more 50% or more, since the outer wall section and a concave fix firmly as mentioned above, in the case of the ceramic honeycomb structure object of the conventional technique of the patent reference 1 or the patent reference 2, thermal shock resistance falls, but In the case of the ceramic honeycomb structure object of this invention, since it has the stress disconnection section between the outer wall section or the outer wall section, and a concave, the fall of thermal shock resistance can be made small. in addition, adjusting the range of porosity and average pore size as mentioned above, in order to prevent the mechanical-strength fall of the septum of a honeycomb structure object -- the configuration of the pore in a septum -- abbreviation -- it is desirable from the ability to reduce the stress concentration to big and rough pore by making it spherical.

[0016]

As a ceramic ingredient which constitutes the ceramic honeycomb structure object of this invention Since this invention is mainly used as a filter for removing the particle in the exhaust gas of a diesel power plant as support of the catalyst for exhaust gas purification of an automobile engine, It is desirable to use the ingredient excellent in thermal resistance, and it is desirable to use the ceramic ingredient which considers at least one sort chosen from the group which consists of cordierite, an alumina, a mullite, silicon nitride, silicon carbide, and LAS as the main crystal. It is cheap, and the ceramic honeycomb structure object which considers cordierite as the main crystal especially is excellent in thermal resistance and chemical resistance, and the most desirable from being low-fever expansion.

In the ceramic honeycomb structure object of this invention, as a member which constitutes the outer wall section From making thermal shock resistance improve, even if there is a coefficient-of-thermal-expansion difference of the septum by which this invention constitutes a concave, and the outer wall section with which this concave was filled up Even if the coefficient of thermal expansion of the member which constitutes the outer wall section to the coefficient of thermal expansion of the septum which it is not necessary to not necessarily make a coefficient of thermal expansion in agreement, and constitutes a concave is large What is necessary is to be small, for example, just to choose suitably what added ceramic fiber, cement, etc. an inorganic binder and if needed to the heat-resistant ceramic aggregate particle chosen from cordierite, a silica, an alumina, a mullite, silicon carbide, silicon nitride, etc.

[0017]

The septum thickness of the ceramic honeycomb structure object of this invention has 0.1-0.5 desirablemm, and the pitch of a septum has 1.3 desirablemm or more. Especially when septum thickness is less than 0.1mm, in case a honeycomb structure object with which an outer diameter exceeds 150mm is manufactured, the reinforcement of a septum falls, and it is not desirable. On the other hand, when septum thickness exceeds 0.5mm, it is because the ventilation resistance of a septum to the exhaust gas of a honeycomb structure object becomes large and pressure loss becomes large. More desirable septum thickness is 0.2-0.4mm. Moreover, when the pitch of a septum is less than 1.3mm, since the opening area of the cel of a honeycomb structure object becomes small, it is because the pressure loss of the inlet port of a honeycomb structure object becomes large. If the pressure loss of a honeycomb structure object becomes large, it is not desirable from leading to engine loss of power.

As for the ceramic honeycomb structure object of this invention, it is desirable that it is the so-called large-scale honeycomb structure object with an outer diameter [ of 150mm or more ] and an overall length of 150mm or more. It is because a crack becomes easy to progress to a septum since the core of a honeycomb structure object and a surface temperature gradient become large when a thermal shock acts in the case of a

large-scale honeycomb structure object, so the effectiveness of improving thermal shock resistance by the stress disconnection section of this invention shows up effectively.

[0018]

In order to manufacture the ceramic honeycomb structure object which has the opening section which carried out opening to the outside surface of this invention After performing removal processing which makes the peripheral wall 3 and its periphery section of a baking object of ceramic honeycomb structure smaller than a predetermined dimension, the cel located in the outermost periphery for example, by not having a septum between the exteriors By carrying out quick drying of the moisture which supplies to the drying furnace which you made apply and fill up the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations with the coat material which consists of the ceramic aggregate and an inorganic binder, for example, were made to heat by 70 degrees C or more, and is contained in coat material The opening section which carried out opening can be made to form in a coat material front face. This opening section occurs because a difference arises in the front face of coat material and the internal moisture content in which coating was carried out by quick drying and the difference of the amount of drying shrinkage of a front face and the interior occurs. Although it can be independent to the heat-resistant ceramic aggregate particle chosen from cordierite, a silica, an alumina, a mullite, silicon carbide, silicon nitride, etc., or ceramic fiber, cement, an inorganic binder, water, etc. can be mixed and used for it as this coat material and an organic binder etc. can also be mixed further if needed, it is not limited to these. Although the generating rate of the opening section which carried out opening to the outside surface by adjusting the class of the aggregate in coat material, an inorganic binder, or organic binder, an addition, a moisture content, or the temperature of a drying furnace at this time, the aperture width of the opening section, and the gestalt of the opening section can be changed, if the addition and moisture content of an inorganic binder are made to increase, it will become easy to generate the opening section. In addition, after desiccation of coat material is completed, coat material may be calcinated if needed.

[0019]

Moreover, in order to manufacture the ceramic honeycomb structure object which has an opening between the members and concaves which constitute the outer wall section of this invention After performing removal processing which makes the peripheral wall 3 and its periphery section of a baking object of ceramic honeycomb structure smaller than a predetermined dimension, the cel located in the outermost periphery by not having a septum between the exteriors It is made to dry after making the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations apply and fill up with the coat material which adjusted viscosity to 20000 or more cPs. Although even the square corner section of a concave 12 is easy to fill up with coat material as shown in drawing 3 when the coat material which has the viscosity of 10000cP-20000cP is applied like the approach of the conventional patent reference 1 Since it does not fill up with coat material to the square corner section of a concave as by making viscosity of coat material into the hyperviscosity of 20000 or more cPs shows to drawing 7 and drawing 8 , the ceramic honeycomb structure object which has an opening between the members and concaves which constitute the outer wall section is acquired. In addition, in order to make viscosity of coat material into the hyperviscosity of 20000 or more cPs, it becomes possible by adjusting the class of the aggregate, an inorganic binder, or organic binder, an addition, a moisture content, etc. Moreover, after desiccation of coat material is completed, coat material may be calcinated if needed.

[0020]

in addition, about spreading of coat material at the time of manufacturing the ceramic honeycomb structure object of this invention After performing removal processing which makes the peripheral wall 3 and its periphery section of a baking object of ceramic honeycomb structure smaller than a predetermined dimension as mentioned above, what is located in the outermost periphery by not having a septum between the exteriors After performing removal processing which may fill up with coat material the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and makes the peripheral wall 3 and its periphery section of a desiccation object of ceramic honeycomb structure smaller than a predetermined dimension and performing baking The concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations may be filled up with coat material, and after performing removal processing which makes the peripheral wall 3 and its periphery section of a desiccation object of ceramic honeycomb structure smaller than a predetermined dimension, you may calcinate by filling up with coat material the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations.

[Effect of the Invention]

[0021]

As mentioned above, according to the ceramic honeycomb structure object of this invention as explanation The cel located in the outermost periphery among the cels of a large number surrounded by the septum by not having a septum between the exteriors In the ceramic honeycomb structure object in which the outer wall section which is filled up with said concave of the ceramic honeycomb body which forms the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations, and has an outside surface was made to form Since it has the opening section of said outer wall section front face, or the stress disconnection section called the opening formed between said concave and the member which constitutes the outer wall section at least, even if a thermal shock acts By opening the stress by the thermal shock wide in the above-mentioned stress disconnection section, and preventing the crack by the thermal shock progressing even to a septum A septum is omitted when a crack goes into a septum. The purification engine performance of exhaust gas falls, or especially in the case of the filter for particle uptake Since the passage of an entrance side and an outlet side is open for free passage, it can prevent developing into the fatal problem concerning the purification engine performance of the exhaust gas purge that the collection efficiency of a particle falls.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0022]

Hereafter, it explains per best gestalt for carrying out this invention.

(Example 1)

Powder, such as a kaolin, talc, a silica, and an alumina, is adjusted. With a mass ratio SiO<sub>2</sub> : It considers as 2O<sub>3</sub>:33 - 37% of aluminum, and cordierite generation raw material powder which contains MgO:12-15% 48 to 52%. After adding graphite as binders, such as methyl cellulose and hydroxypropyl methylcellulose, lubricant, and ostomy material to this and mixing enough by dry type, ceramic \*\*\*\* which performed addition and sufficient kneading and plasticized the water of the amount of conventions was created.

[0023]

subsequently, a plastic matter -- the well-known object for extrusion molding -- after the peripheral wall 3 and the septum 4 considered as the Plastic solid which has the honeycomb structure formed in one by passing a mouthpiece, the nature of cordierite ceramic honeycomb baking object with which the peripheral wall 3 with pitch 1.5mm of 0.3mm of septum thickness and a septum, an outer-diameter dimension [ of 280mm ], and an overall length of 300mm and the septum 4 were formed in one was acquired by adding desiccation and baking actuation. The porosity of a septum was 65% and average pore size was 20 micrometers.

[0024]

By carrying out processing removal of the periphery section of the acquired nature of cordierite ceramic honeycomb baking object using a cylindrical grinder, the ceramic honeycomb body with an outer diameter [ of 265.7mm ] and an overall length of 300mm which has a concave was prepared for the peripheral face.

[0025]

On the other hand, as coat material, to the cordierite powder A100 mass section of 10 micrometers of mean diameters, 10-15 mass section combination of the colloidal silica was carried out by solid content, the methyl cellulose of the 1.2 mass sections was blended to a total of 100 mass sections of said cordierite powder and colloidal silica, it kneaded with water, and the coat material of viscosity 15000-19000cP was prepared further.

[0026]

Subsequently, after applying said coat material, it supplied to the drying furnace heated to the various drying temperature shown in Table 1, and hot air drying was performed in the periphery section of a honeycomb body which has a concave in said prepared periphery section. While heating to 450 degrees C after that and carrying out decomposition removal of the above-mentioned methyl cellulose, the ceramic honeycomb structure object of the outer diameter of 266.7mm with which a concave and the outer wall section were united, the overall length of 300mm, 0.3mm of septum thickness, and the examples 1-6 of this invention that are pitch 1.5mm of a septum was acquired.

Since the viscosity of coat material was adjusted and applied to 15000-19000cP, the member which constitutes the outer wall section was filled up with the ceramic honeycomb structure object of these examples 1-6 of this invention even into the square corner section of a concave. Moreover, since it supplied to the drying furnace heated immediately after coat material restoration in each temperature of 70 degrees C - 120 degrees C, the opening section which carried out opening to the outside surface of the outer wall section had occurred. In addition, observation of the opening section which carried out opening to the outer wall section outside surface was performed visually, the straight line was resembled about the winding

opening section, opening section die length was measured, and after computing the sum total of two or more opening section die length which existed in one ceramic honeycomb structure object, (sum total of opening section die length)/(honeycomb structure object overall length) was calculated.

[0027]

Next, the trial of heat-resistant impact temperature and AISO static reinforcement was performed to the created example 1 of this invention - 6 ceramic honeycomb structure object. After the evaluation trial of heat-resistant impact temperature having inserted the ceramic honeycomb structure object into the electric furnace heated by constant temperature (room temperature of +400 degrees C), having held it for 30 minutes and quenching to a room temperature after that, visual observation of the shaft-orientations both-ends side of a ceramic honeycomb structure object was performed, and the existence of the crack generated to the septum was checked. Moreover, when a crack was not discovered by the septum, the temperature of an electric furnace was raised by 25 degrees C, and the same trial was performed, and it repeated until the crack occurred. And the maximum-temperature difference (whenever [ stoving temperature ] - room temperature) with which a crack was not discovered was made into heat-resistant impact temperature. While an AISO static strength test seals both ends for an aluminum plate with a thickness of 20mm in contact with the shaft-orientations both-ends side of a ceramic honeycomb structure object based on automobile specification (JASO) M505-87 of the Society of Automotive Engineers of Japan issue What stuck the outer wall section front face with rubber with a thickness of 2mm was put into the pressurized container, water was introduced in the pressurized container, and hydrostatic pressure was applied from the outer wall section front face, and the pressure when destroying was measured and it considered as AISO static reinforcement. A result is shown in Table 1.

[0028]

[Table 1]

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計) (図6)	ハニカム構造体全長		
		種類	添加量 (質量部)						
本発明例1	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	70℃12時間	(c)	0.7	500	2.2
本発明例2	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	80℃12時間	(a)	1.8	550	2.1
本発明例3	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	100℃12時間	(b)	3.9	575	1.9
本発明例4	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	110℃12時間	(c)	4.2	575	2.0
本発明例5	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	120℃12時間	(d)	6.2	600	1.7
本発明例6	コーゼル ライトA	コロイダ ルシリカ	15	19000	120℃12時間	(f)	21.8	625	1.4

[0029]

In order for the crack by the thermal shock to prevent progressing to a septum when this opening section opens the stress by the thermal shock since the ceramic honeycomb structure object of the examples 1-6 of this invention has the opening section which carried out opening to the outer wall section outside surface, as for heat-resistant impact temperature, 550-625 degrees C was obtained. On the other hand, 1 or more MPas which are satisfactory practically were obtained from the concave to which AISO static reinforcement was extended to shaft orientations being filled up with coat material. Moreover (sum total of opening section die length), when it was checked that the one where the value of / (honeycomb structure object overall length) is larger becomes high [ heat-resistant impact temperature ] and the sum total of opening section die length had the 1 or more-time overall length of a ceramic honeycomb structure object, it was also checked that there is effectiveness which raises heat-resistant impact temperature.

[0030]

(Example of a comparison)

By the same approach as an example 1, the periphery section of a nature of cordierite ceramic honeycomb baking object by carrying out processing removal using a cylindrical grinder When the cel located in the outermost periphery does not have a septum between the exteriors It has the concave which carries out

opening outside and is extended to shaft orientations, the nature of cordierite ceramic honeycomb body which are pitch 1.5mm of 0.3mm of septum thickness and a septum, the outer-diameter dimension of 265.7mm, and the overall length of 300mm was prepared, and this was made into the ceramic honeycomb structure object of the example 1 of a comparison. It has the concave which carries out opening outside similarly on the other hand, and is extended to shaft orientations. 0.3mm of septum thickness, Prepare the nature of cordierite ceramic honeycomb body which are pitch 1.5mm of a septum, the outer-diameter dimension of 265.7mm, and the overall length of 300mm, and the cordierite powder A100 mass section of 10 micrometers of mean diameters is received. Carry out 10 mass sections combination of the colloidal silica by solid content, and a total of 100 mass sections of said cordierite powder and colloidal silica are received further. The methyl cellulose of the 1.2 mass section was blended, it kneaded with water, and the coat material set to viscosity 15000cP was applied to the periphery section of a honeycomb body which has a concave in said periphery section. And after supplying to the 40-degree C drying furnace immediately after spreading and drying for 24 hours, it was made to dry with a 70-degree C drying furnace for 12 hours, it heated to 450 degrees C after that, and the example of comparison 2 ceramic honeycomb structure object with which a concave and the outer wall section were unified was acquired.

The result of having performed measurement of heat-resistant impact temperature and AISO static reinforcement is shown in Table 2 like an example 1 to the ceramic honeycomb structure object of these examples 1 and 2 of a comparison.

[0031]

[Table 2]

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態 (図6)	(空隙部長さ合計) ハニカム構造体全長		
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	650	—
比較例2	コーゼ ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	40°C24時間 70°C12時間	無し	—	400	2.5

[0032]

Although the ceramic honeycomb structure object of the example 1 of a comparison which does not form the outer wall section did not generate the problem of the differential thermal expansion of a septum and the outer wall section, when it added the thermal shock exceeding 650 degrees C, since it was the large-sized structure called the outer diameter of 265.7mm, and the overall length of 300mm, a crack came to go into a septum with the thermal stress by the temperature gradient between a core and a front face, and heat-resistant impact temperature was 650 degrees C. Although it was not able to ask for AISO static reinforcement since there was no outer wall section about the ceramic honeycomb structure object of this example 1 of a comparison, and it was difficult to stick rubber in the periphery section Since it becomes impossible substantially to use and contain and hold a grasping member in a metal vessel, the honeycomb structure object with which the outer wall section is not formed is holding the technical problem that it cannot be used as catalyst support or a filter for particle repair.

Moreover, since the ceramic honeycomb structure object of the example 2 of a comparison was adjusted to 15000cP(s) and applied the viscosity of coat material, even the square corner section of a concave was filled up with the member which constitutes the outer wall section, since it was the low temperature whose desiccation of the beginning of coat material is 40 degrees C, it did not generate but the opening section which carried out opening to the outside surface of the outer wall section became the gestalt shown in drawing 3. Therefore, although the fixing unification of the septum and the outer wall section which constitute a concave is carried out firmly and AISO static reinforcement became high compared with the ceramic honeycomb structure object of the examples 1-6 of this invention shown in the example 1 Since it did not have the thermal shock stress disconnection section which consists of the opening section which carried out opening to the outside surface of the outer wall section, compared with the ceramic honeycomb structure object of the examples 1-6 of this invention which heat-resistant impact temperature became 400 degrees C, and were shown in the example 1, it turned out that it is inferior to thermal shock resistance.

[0033]

(Example 2)

By the same approach as an example 1, the outer diameter of 265.7mm and overall length of 300mm which

have a concave, 0.3mm of septum thickness, and a pitch 1.5mm [ of a septum ] ceramic honeycomb body were prepared for the peripheral face.

On the other hand, as coat material, to the cordierite powder B100 mass section of 20 micrometers of mean diameters, 10 mass sections combination of the colloidal silica was carried out by solid content, it kneaded with methyl cellulose and water to this, and the coat material of viscosity 25000-67000cP was prepared.

Subsequently, after drying at 40 degrees C for 24 hours, it was made to dry at 70 degrees C for 12 hours, after applying said coat material to the periphery section of a honeycomb object which has a concave in said prepared peripheral face. Since this first drying temperature was low, the opening section which carried out opening to the outside surface of the outer wall section shown in the example 1 has not been generated.

While heating to 450 degrees C after that and carrying out decomposition removal of the above-mentioned methyl cellulose, the ceramic honeycomb structure object of pitch 1.5mm of the outer diameter of 266.7mm with which a concave and the outer wall section were united, the overall length of 300mm, 0.3mm of septum thickness, and a septum, and the examples 7-11 of this invention was acquired.

Then, the trial of heat-resistant impact temperature and AISO static reinforcement was performed like the example 1 to the ceramic honeycomb structure object of the examples 7-11 of this invention. Furthermore, heat-resistant impact temperature cut the honeycomb structure object which carried out measurement termination to shaft orientations at 3 present, observed the outer wall section gestalt filled up with and formed in the concave in a cutting plane, and counted the number rate of the concave which has an opening between the members and concaves which constitute the outer wall section among all concaves.

A test result is shown in Table 3.

[0034]

[Table 3]

試験NO.	コート材				乾燥条件	空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (℃)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)				
		種類	添加量 (質量部)					
本発明例7	コージェ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	25000	40℃24時間 70℃12時間	2	475	2.5
本発明例8	コージェ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	28000	40℃24時間 70℃12時間	7	525	2.5
本発明例9	コージェ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	50000	40℃24時間 70℃12時間	49	575	2.3
本発明例10	コージェ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	62000	40℃24時間 70℃12時間	90	600	1.8
本発明例11	コージェ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	67000	40℃24時間 70℃12時間	97	600	1.5

[0035]

As shown in Table 3, the ceramic honeycomb structure object of the examples 9-13 of this invention Since it has the concave which has an opening between the members and concaves which constitute the outer wall section, even if the crack by thermal shock stress occurs in the outer wall section From thermal shock stress being opened wide in this opening, and progress of a crack being prevented Compared with the ceramic honeycomb structure object of the example 2 of a comparison with which it fills up with the member which there is no opening and constitutes the outer wall section even in the square corner section of a concave, the crack by the thermal shock could not progress even to a septum easily, and heat-resistant impact temperature became high to the ceramic honeycomb structure object of the example 2 of a comparison. On the other hand, although the concave extended to shaft orientations is filled up with the member which constitutes the outer wall section and AISO static reinforcement had the opening between the members and concaves which constitute the outer wall section, 1 or more MPas which are satisfactory practically were obtained.

Moreover, when it was checked that the one where the number rate to all the concaves of the concave which has an opening between the members and concaves which constitute the outer wall section is larger becomes high [ heat-resistant impact temperature ] and the number percentage to all the concaves of a concave was 5% or more, the thing of the effectiveness which raises heat-resistant impact temperature become large was also checked.

[0036]

(Example 3)

By the same approach as an example 1, the outer diameter of 265.7mm and overall length of 300mm which have a concave, 0.3mm of septum thickness, and a pitch 1.5mm [ of a septum ] honeycomb structure object body were prepared for the peripheral face. Like the example 1, to the cordierite powder A100 mass section of 10 micrometers of mean diameters, coat material carried out 10 mass sections combination of the colloidal silica by solid content, further, it blended the methyl cellulose of the 1.2 mass sections to a total of 100 mass sections of said cordierite powder and colloidal silica, kneaded it with water, and prepared the coat material of viscosity 52000cP. Subsequently, after applying said coat material, as shown in Table 4, it supplied to the drying furnace heated at 70 degrees C or 100 degrees C, rapid heating was added to the periphery section of a honeycomb object which has a concave in said prepared periphery section, and hot air drying was performed in it. While heating to 450 degrees C after that and carrying out decomposition removal of the above-mentioned methyl cellulose, the ceramic honeycomb structure object of the outer diameter of 266.7mm with which a concave and the outer wall section were united, the overall length of 300mm, 0.3mm of septum thickness, and the examples 12 and 13 of this invention that are pitch 1.5mm of a septum was acquired.

Moreover, the outer diameter of 265.7mm and overall length of 300mm which have a concave, 0.3mm of septum thickness, and a pitch 1.5mm [ of a septum ] honeycomb structure object body were prepared for the peripheral face by the same approach as an example 1. To the amorphous silica powder A100 mass section with a mean particle diameter of 15 micrometers, coat material carried out 70 mass sections combination of the colloidal silica by solid content, further, it blended the methyl cellulose of the 1.2 mass sections to a total of 100 mass sections of said amorphous silica powder and colloidal silica, kneaded it with water, and prepared the coat material of viscosity 45000cP. Subsequently, after applying said coat material, as shown in Table 4, it supplied to the drying furnace heated at 70 degrees C or 100 degrees C, rapid heating was added to the periphery section of a honeycomb object which has a concave in said prepared periphery section, and hot air drying was performed in it. While heating to 450 degrees C after that and carrying out decomposition removal of the above-mentioned methyl cellulose, the ceramic honeycomb structure object of the outer diameter of 266.7mm with which a concave and the outer wall section were united, the overall length of 300mm, 0.3mm of septum thickness, and the examples 14 and 15 of this invention that are pitch 1.5mm of a septum was acquired. these -- this invention -- an example -- 12 - 15 -- a ceramic -- honeycomb structure -- the body -- an outside surface -- opening -- having carried out -- an opening -- the section -- a gestalt -- a ceramic -- honeycomb structure -- the body -- one -- a piece -- inside -- existing -- \*\*\*\* -- an outside surface -- opening -- having carried out -- an opening -- the section -- (-- an opening -- the section -- die length -- the sum total --) -- /(honeycomb structure object overall length) -- an outer wall -- the section -- constituting -- a member -- a concave -- between -- an opening -- having -- a concave -- all -- a concave -- receiving -- the number -- a rate -- the passage of Table 4 -- it was .

Then, the trial of heat-resistant impact temperature and AISO static reinforcement was performed like the example 1 to the ceramic honeycomb structure object of the created examples 12-15 of this invention. A test result is shown in Table 4.

[0037]

[Table 4]

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (℃)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)		形態 (図6)	(空隙部長さ合計)/ ハニカム構造体全長 (mm/mm2)			
		種類	添加量 (質量部)							
本発明例12	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	52000	70℃12時間	(a)	1.9	50	650	1.8
本発明例13	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	52000	100℃12時間	(b)	4.8	50	650	1.9
本発明例14	シリカ	コロイダル シリカ	7	45000	70℃12時間	(a)	1.7	42	625	2.0
本発明例15	シリカ	コロイダル シリカ	7	45000	100℃12時間	(b)	4.2	42	625	2.2

[0038]

As shown in Table 4, the ceramic honeycomb structure object of the examples 12-15 of this invention From having the concave which has an opening between the members and concaves which have the opening section which carried out opening in the outer wall section at the outside surface, and constitute the outer wall section Since it can prevent the crack by the thermal shock progressing to a septum when the opening

between the members and concaves which constitute the opening section and the outer wall section of this outside surface opens the stress by the thermal shock, Heat-resistant impact temperature became high compared with 400 degrees C of the ceramic honeycomb structure object of the example 2 of a comparison. And since it had two kinds of stress disconnection sections of the opening between the members and concaves which constitute the opening section and the outer wall section of an outside surface, even if compared with the honeycomb structure object of the examples 1-6 of this invention, and the examples 9-13 of this invention, heat-resistant impact temperature became high. On the other hand, although the concave extended to shaft orientations is filled up with the member which constitutes the outer wall section and AISI static reinforcement had the opening between the members and concaves which constitute the outer wall section, 1 or more MPas which are satisfactory practically were obtained.

[0039]

Although the example of a production process which has a concave in a peripheral face by carrying out processing removal of the periphery section of a ceramic honeycomb baking object and which forms the outer wall section in the peripheral face of a honeycomb structure object explained the above. If it carries out from the operation effectiveness of this invention, after carrying out processing removal of the periphery section of a ceramic honeycomb desiccation object, by carrying out baking. The manufacture approach which forms the outer wall section in the peripheral face of the honeycomb structure object which has a concave in a peripheral face, Or after applying the coat material which forms the outer wall section in the concave of a peripheral face, after carrying out processing removal of the periphery section of a ceramic honeycomb desiccation object, even if it adopts the manufacture approach of calcinating a honeycomb desiccation object and the outer wall section to coincidence, it cannot be overemphasized that the same effectiveness is acquired.

[Brief Description of the Drawings]

[0040]

[Drawing 1] It is the perspective view of a honeycomb structure object.

[Drawing 2] It is the enlarged drawing of the concave which carries out opening outside and is prolonged in shaft orientations showing an example of the ceramic honeycomb body used for this invention.

[Drawing 3] It is the explanatory view of the conventional technique which shows the condition that the outer wall section was prepared in the concave of the ceramic honeycomb body shown in drawing 2.

[Drawing 4] It is the explanatory view of this invention showing the condition that the outer wall section was prepared in the concave of the ceramic honeycomb body shown in drawing 2.

[Drawing 5] It is the scanning microphotography which observed the opening section formed in the outer wall section of the ceramic honeycomb structure object of this invention from the outside surface.

[Drawing 6] It is the explanatory view showing the gestalt of the opening section of a ceramic honeycomb structure object which has the opening section in the outer wall section of this invention.

[Drawing 7] It is the explanatory view of this invention showing the condition that the outer wall section was prepared in the concave of the ceramic honeycomb body shown in drawing 2.

[Drawing 8] In the drawing in which the condition that the outer wall section was prepared in the concave of the ceramic honeycomb body shown in drawing 7 is shown, it is drawing showing the opening formed between the members and concaves which constitute the outer wall section.

[Description of Notations]

[0041]

1: Honeycomb structure object

3: Peripheral wall

4: Septum

6; cel

12: Concave

14: Ceramic honeycomb body

16: Outer wall section

18: Ceramic honeycomb structure object

21: The opening section formed in the outside surface of the outer wall section

22; the opening formed between the members and concaves which constitute the outer wall section

51 54; the edge of the septum which constitutes a concave

52 53; the intersection of the septum which constitutes a concave

55, 56, 57, 58; the intersection of the member which constitutes the outer wall section in a concave cross section, and a septum



---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

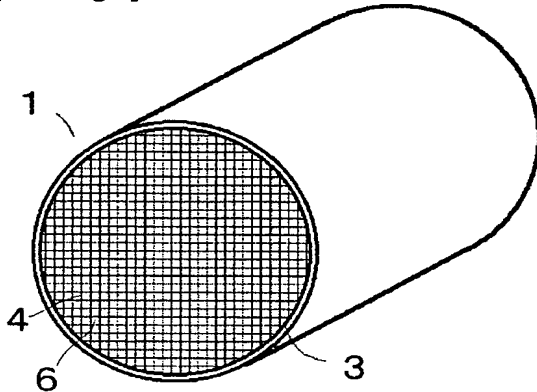
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

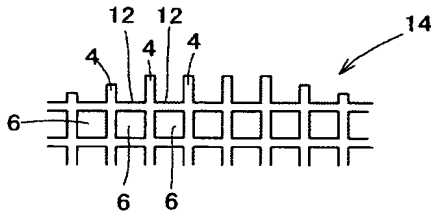
DRAWINGS

---

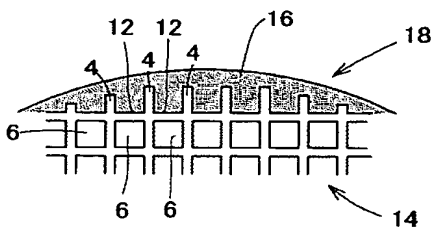
[Drawing 1]



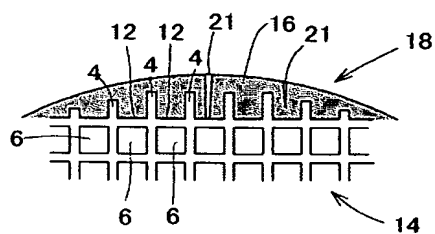
[Drawing 2]



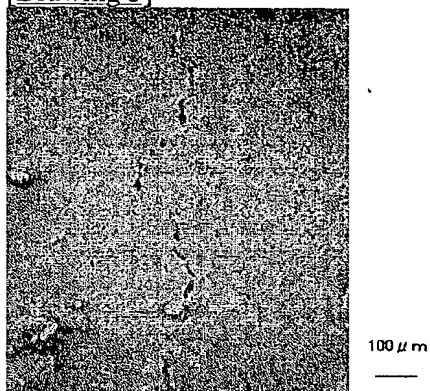
[Drawing 3]



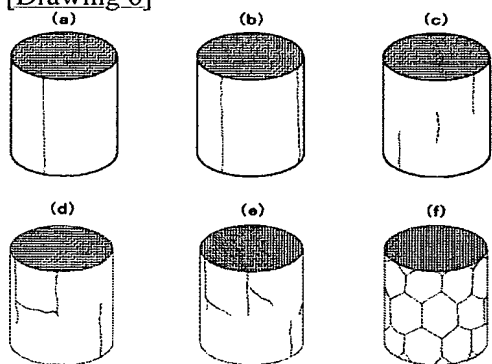
[Drawing 4]



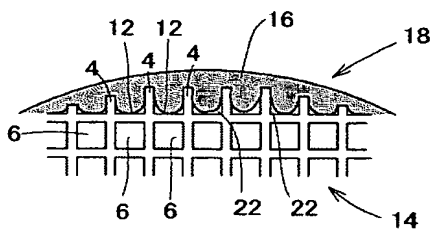
[Drawing 5]



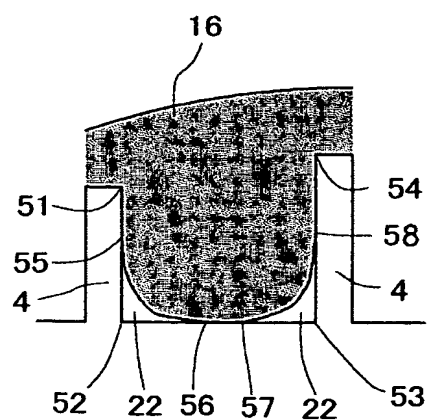
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-175654

(P2004-175654A)

(43) 公開日 平成16年6月24日(2004.6.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
CO4B 38/00	CO4B 38/00 303Z	3G090
BO1D 53/86	BO1J 32/00	4D019
BO1J 32/00	BO1J 35/04 301F	4D048
BO1J 35/04	CO4B 41/85 D	4G019
CO4B 41/85	FO1N 3/02 301C	4G069

審査請求 有 請求項の数 7 O L (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-293769 (P2003-293769)  
 (22) 出願日 平成15年8月15日 (2003.8.15)  
 (31) 優先権主張番号 特願2002-326852 (P2002-326852)  
 (32) 優先日 平成14年11月11日 (2002.11.11)  
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000005083  
 日立金属株式会社  
 東京都港区芝浦一丁目2番1号  
 (72) 発明者 諏訪部 博久  
 栃木県真岡市鬼怒ヶ丘11番地 日立金属  
 株式会社素材研究所内  
 (72) 発明者 大坪 靖彦  
 福岡県京都市郡苅田町長浜町35番地 日立  
 金属株式会社九州工場内  
 Fターム(参考) 3G090 AA02  
 4D019 AA01 BA05 BB06 BD01 CA01  
 4D048 BA10X BB02 BB11 BB13  
 4G019 FA12 FA13

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セラミックハニカム構造体

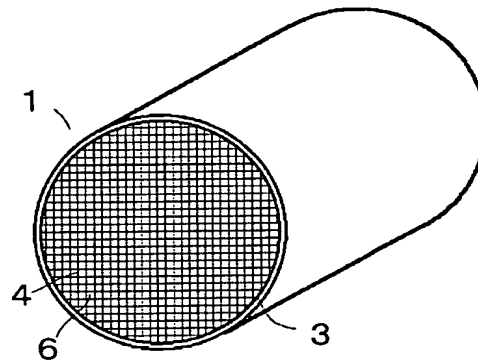
## (57) 【要約】

【課題】 最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、熱衝撃が発生しても、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくくした、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体を提供することにある。

【解決手段】 外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、前記外壁部表面の空隙部、或いは、前記凹溝と外壁部を構成する部材との間に形成された応力開放部を少なくとも有することによって、熱衝撃が作用しても、上記応力開放部で熱衝撃による応力を開放し、隔壁にクラックが生じにくくしたセラミックハニカム構造体。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

## 【請求項2】

隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

## 【請求項3】

前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項4】

前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることを特徴とする請求項3に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項5】

前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることを特徴とする請求項1又は2に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項6】

前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの5%以上であることを特徴とする請求項5に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【請求項7】

前記隔壁を構成する材料の気孔率が50～80%、平均細孔径が10～50 $\mu$ mであることを特徴とする請求項1乃至6のいずれかに記載のセラミックハニカム構造体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明はセラミックハニカム構造体、特にディーゼルエンジンの排ガス浄化用触媒担体や微粒子捕集フィルタに用いられる大型セラミックハニカム構造体や自動車排ガス浄化用触媒担体に用いられる薄壁セラミックハニカム構造体に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

地域環境や地球環境の保全面から、自動車などのエンジンの排気ガスに含まれる有害物質を削減するため、セラミックハニカム構造体を使用した排気ガス浄化用の触媒コンバータや微粒子捕集用フィルタが使用されている。

図1はハニカム構造体の斜視図である。図1に示すように、通常、ハニカム構造体1は、外周壁3と、この外周壁3の内周側に各々直交する隔壁により形成された多数のセルを有する。そして、ハニカム構造体1は、金属製収納容器（図示せず）内で動かないように、収納容器内周面とハニカム構造体の外周壁外周面との間に配置された把持部材により強固に把持されて収納されている。

## 【0003】

ハニカム構造体1は、従来、以下の工程で製造されている。  
コーゼライト生成原料粉末と、成形助剤、造孔剤と水を、混合、混練して得たセラミック土を特殊金型を通じて押出成形することにより、外周壁3や隔壁4が形成されたハニカム構造を有する成形体を得る。次に、乾燥炉内で、成形体中の水分などを蒸発乾燥させ、更に焼成炉内で、成形体中のバインダ等の成形助剤等を除去した後、所定温度下で焼成

10

20

30

40

50

して、所定の形状と強度を持ち、外周壁3や隔壁4に微細な細孔を持つ八ニカム構造体1を得ていた。

#### 【0004】

ディーゼルエンジン用の、例えば、外径が150mm以上で長さが150mm以上の大型セラミック八ニカム構造体や、隔壁4の厚さが0.2mm以下と薄い八ニカム構造体1を製造する場合、押出成形時に、成形体の自重が大きすぎたり、成形体自身の強度が不十分であったりすることから、自重を支えきれず、外周壁3の周縁部の隔壁4が潰れたり変形し、焼成後に所定の強度が得られないという問題があった。

#### 【0005】

この問題を解決するため、特許文献1には、コーゼライト化原料に成形助剤及び／又は造孔材を加えて調合し、混合混練し押出成形可能に可塑化し、このセラミック杯土を押出成形、乾燥、焼成して八ニカム構造を有する焼成体とした後、この八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工によって所定寸法より小さくする除去加工を行い、除去加工した周縁部にコーティング材を塗布、乾燥、硬化させて外壁部を形成し、八ニカム構造の隔壁と外壁部を一体化させる方法が開示されている。この方法によれば、八ニカム構造を有する焼成体の外周壁3とその周縁部を研削加工で除去しているの、外周壁の周縁部の変形したセルを除くことができるため、八ニカム構造体の機械的強度を高くできる、としている。また八ニカム構造を有する焼成体全体の真円度が低い場合にも、研削加工により真円度を高めた後に外壁部を形成することにより、寸法精度が向上される、としている。そして、この従来の方法において使用される外壁部を形成するためのコーティング材として、セラミックファイバーと無機バインダーとを使用すると、外壁部の強度を高くすることができ、更にコーティング材に八ニカム構造体本体と同種の、例えば、コーゼライト粉末を添加すると八ニカム構造を有する焼成体との熱膨張係数差を少なくすることができるので好ましいとしている。

#### 【0006】

更に、上記のような構成の八ニカム構造体における、外壁部の八ニカム構造体本体からの耐剥離性を改善して、耐熱性、耐熱衝撃性に優れた八ニカム構造体を得るため、特許文献2には、外壁部（外殻層）がコーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、それらの間に存在する、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナにて形成された非晶質酸化物マトリックスとから構成してなることを特徴とするセラミック八ニカム構造体が開示されている。この従来のセラミック八ニカム構造体の構成を図2及び図3を用いて以下説明する。特許文献2に記載の技術によれば、隔壁4で囲まれ且つ相互に仕切られた多数のセルのうち、最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝12を形成しているセラミック八ニカム本体14の、軸方向に伸びる凹溝12をコート材にて充填して外壁部（外殻層）16を設けていることから、八ニカム本体14に有効な補強をしつつ、使用中に外殻層であるコート層の剥離による八ニカム構造体の強度低下を防止し、且つ八ニカム構造体の補強の際に惹起される八ニカム構造体の熱衝撃強度の低下を効果的に抑制せしめることができるとしている。そして、この技術で使用されるコート材は、コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーと、コロイダルシリカまたはコロイダルアルミナからなるコロイド酸化物とを主成分として含み、且つコロイド状酸化物を、前記コーゼライト粒子及び／又はセラミックファイバーの100重量部に対して、固形分換算で3〜35重量部の割合で配合せしめており、この範囲で、骨材たる、コーゼライト粒子や、セラミックファイバーを充分に固着せしめ、外壁部（外殻層）16の熱特性、更には、八ニカム構造体自体の熱特性の悪化を防げるとしている。

#### 【0007】

【特許文献1】特許第2604876号公報

【特許文献2】特許第2613729号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

## 【0008】

上記特許文献1及び2に記載の従来の技術を本発明者等が評価した結果、これらの技術手段は、外径が150mm以上で長さが150mm以上の比較的大型のセラミックハニカム構造体を押出成形する際に発生する、外周壁の周縁部の隔壁が潰れたり変形したりする問題は解消できるものの、以下のような問題点があった。

## 【0009】

上記従来の特許文献1及び2に記載の技術に記載されている、外壁部を形成する材料は、ハニカム本体の隔壁を構成する材料との熱膨張係数差の小さいものを選択することが、ハニカム本体と外壁部との境界面に集中する熱応力を小さくすることができ、好ましいとされているが、両者の熱膨張係数を実質的に一致させることは困難であった

このようなセラミックハニカム構造体が排気ガスで急熱されると、セラミックハニカム構造体の中心部の温度が上昇するが、外壁部は把持部材、金属容器を介して外気温度に接しており外周壁部の温度は上昇しにくいいため、中心部と外壁部の温度差により、外表面に引張応力が作用、クラックが発生し、強固に固着している外壁部と凹溝界面を貫通し、隣接したセルの隔壁へと連鎖的に進展するようになる。隔壁にクラックが進展すると、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通してしまうため、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、極めて重要な問題に発展することがあった。

## 【0010】

従って本発明の目的は、上記問題に鑑みてなされたもので、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、熱衝撃が発生しても、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくくした、耐熱衝撃性、信頼性を併せ持つセラミックハニカム構造体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0011】

本発明者らは、従来の技術では達成できなかった、ハニカム本体に一般的に用いられているコージェライト質セラミックス材料の熱膨張係数と外壁部を構成するコージェライトを主体とする材料の熱膨張係数の差異、及びそれに伴い発生する熱衝撃クラックの隔壁への進展について検討した。本発明者等は押出成形法を用いて、特許文献1及び2を参考にしながら、従来のコージェライト質セラミックハニカム構造体を製造してみた結果、以下のことが考察された。

コージェライトの生原料を押出してハニカム構造体に成形すると、六角板状結晶であるカオリンは押出成形用口金の幅の狭いスリットを通過する際に隔壁の面内に沿って配向する。その後の焼成過程において、カオリンの結晶に対して、直角方向に、六角柱状のコージェライト結晶が生成されるため、コージェライト結晶のc軸方向がハニカム構造の隔壁面に平行になるように形成される。コージェライト結晶の熱膨張係数は異方性を有しており、 $\alpha$ 軸方向が $+2.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ 、c軸方向が $-1.1 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ であるため、生原料を押出成形、焼成したハニカム構造体の熱膨張係数は、隔壁の厚み方向では $\alpha$ 軸による高い熱膨張係数を示すが、隔壁と平行な方向ではc軸と $\alpha$ 軸の合成された低い熱膨張を示し、ハニカム本体全体として低熱膨張係数を示すようになる。

このような、コージェライト質セラミックスからなるハニカム本体の最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝に、従来技術のコージェライト骨材、セラミックファイバー、無機バインダー等からなるコート材をスラリー状にして塗布した後、乾燥或いは必要に応じて焼成を行うと、コート材を塗布した外壁部は、コージェライト結晶の配向が得られないこと、及び熱膨張係数の異なるセラミックファイバーや無機バインダーを含有していることから、必然的にコージェライト結晶が配向している隔壁よりその熱膨張係数が大きくなる。

このような熱膨張係数差を有する外壁部と凹溝が、図3に示すように凹溝の角隅部にま

10

20

30

40

50



で外壁部を構成する部材が充填され、しかも外壁部を構成する部材中の無機バインダ等による接着力により、強固に固着、一体化せしめられていることから、両者の界面には接着に伴う残留応力が内在することになる。具体的には、外壁部の熱膨張係数が隔壁より大きいことから、外壁部には引張応力、凹溝を構成する隔壁には圧縮応力が残留する。この残留応力が内在するセラミックハニカム構造体を排気ガス浄化装置に装着し、高温の排気ガスに曝され、繰り返し熱衝撃を受けると、過大な熱応力が外壁部と凹溝の境界面に集中し、外壁部から隔壁へと連通するクラックが発生するようになることをつきとめた。

特に、このような凹溝と外壁部の固着力は、隔壁の気孔率が50%以上、平均細孔径が10 $\mu$ m以上の場合、外周壁を形成するためのコート材を塗布する際に、凹溝を構成する隔壁中の細孔の中にコート材が入り込みやすく、所謂アンカー効果が大きくなり、隔壁と外壁部の固着力が大きくなることから、残留応力も大きくなり、外壁部に発生したクラックが隔壁にまで進展し易かった。

以上は、低熱膨張係数を有するコーゼライト質ハニカム本体を一例として説明したが、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素等のコーゼライト以外のセラミックスによりハニカム本体を形成した場合であっても、外壁部を形成するためのコート材中には、本体と外壁部を固着させるために、無機バインダ等の本体を構成するセラミックス材料以外のものを含有させる必要があり、本体と外壁部の熱膨張係数を一致させることは困難であり、熱衝撃によるクラックが外壁部から隔壁にまで進展する問題は同様に発生する。本発明者等は、熱衝撃により外壁部表面に発生したクラックを隔壁にまで、進展させないような外周壁部の形態に注目して検討し、本発明に想到した。

#### 【0012】

即ち、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることが好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙部を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの5%以上であることが好ましく、20%以上であることが更に好ましい。

さらには、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁を構成する材料の気孔率が50~80%、平均細孔径が10~50 $\mu$ mであることが好ましい。

#### 【0013】

以下、本発明の作用、効果について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有する場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された

場合には、熱衝撃により外壁部に発生する応力を開放するための応力開放部が外壁部又は外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に形成されていると、この応力開放部が熱衝撃応力を開放し、クラックが隔壁に進展しにくくなるため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来るのである。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することから、更にハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、応力開放部が外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に存在する場合には、熱衝撃応力を開放する効果がより大きくなり、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展するのを防止する効果がより大きくなる。このため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来るのである。

本発明のセラミックハニカム構造体は、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部である場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された場合には、予め外壁部の外表面に開口した空隙部が形成されていることから、当該空隙部の開口幅が拡大することによって、外壁部に作用する熱衝撃応力が開放されるため、熱衝撃によるクラックが、外壁部と隔壁との接合界面を超え、隔壁に進展することを防げるのである。

ここでいう空隙部とは外表面における開口幅が代表的には $2\mu\text{m}$ 以上で長さ $100\mu\text{m}$ 以上の細長い形状のものを指し、外壁部に形成された、セラミック骨材、無機バインダー等の間に存在する気孔とは区別されるものである。例えば、図4に模式図に示すように、空隙部21は、軸方向に延びる凹溝12に充填された外壁部16の外表面に形成されており、その深さ方向の先端は、外壁部内で閉じている場合や、凹溝12まで到達している場合等がある。意図的に形成した、この空隙部を外表面側から観察した走査型電子顕微鏡写真を図5に示す。

また、空隙部は図6(a)(b)(c)に示すように、軸方向に存在する場合のみならず、図6(d)(e)に示すように円周方向等に存在しても良いし、図6(f)に示すように亀甲状に存在しても、前記述べたように熱衝撃による応力を開放する効果がある。

ここで、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることが好ましいとしたのは、空隙部が多数存在すれば、熱衝撃応力を開放する観点からすれば、効果が大きいのであるが、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上あれば、少なくともハニカム構造体の外壁部に発生する熱衝撃応力の円周方向成分をセラミックハニカム構造体の全長に亘って開放できることから、耐熱衝撃性向上の効果が得られるためである。ここで、空隙部の長さの合計とは、ハニカム構造体1ヶ中の外表面に開口した空隙部長さの合計のことであり、ハニカム構造体1ヶ中に複数存在する場合はこれらの総和で表す。例えば、図6(a)は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍に相当し、図6(c)は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍より少し大きい場合に相当する。

尚、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の3倍以上であれば、よりその効果が大きくなる。

【0014】

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙である場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体は、図8に示すような空隙が無く凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填されている従来技術に比べ

て、図7及び図8に示すように外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙が形成されていることから、例えば排気ガスにより急熱された場合には、外壁部外表面に発生する熱衝撃応力により発生したクラックが外壁部と凹溝を構成する隔壁の間に形成された空隙で吸収され、結果として熱衝撃応力が開放することになるため、このクラックが外壁部と隔壁との接合界面を超え、隔壁に進展することを防げるのである。また、本発明のセラミックハニカム構造体は、外壁部と凹溝を構成する隔壁の間の接着面積が小さいことから、両者界面の熱膨張係数差により生じる残留応力が低減できるため、熱衝撃によるクラックが発生しにくいという効果も有している。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの5%以上であることが好ましいのは、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝が多数存在する場合には、熱衝撃応力を開放する観点からすれば、効果が大きいからである。20%以上であれば更に好ましい。前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝の個数割合が95%を超えると、凹溝を構成する隔壁と、外壁部を構成する部材間の接着面積が減少し、アイソスタティック強度が低下すると共に、外壁部がセラミックハニカム本体から剥離し易くなるため好ましくない。外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝のより好ましい個数割合は全凹溝のうちの20~90%である。

ここで、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙部を有する凹溝とは、図7に断面模式図で示すように隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝の全領域が外周壁部材で充填されていない凹溝のことをいい、図8に示すように、凹溝を構成する隔壁の端部51、54と凹溝を構成する隔壁の交点52、53で形成される凹溝長さ51-52-53-54のうち、外壁部を構成する部材と接触している部分の長さ即ち、接触部長さ51-55、56-57、58-54の合計長さの割合が95%以下の凹溝のことをいう。ここで、外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙について凹溝の一断面を用いて説明したが、この空隙は、ハニカム構造体の軸方向に連続的に形成されていると、ハニカム構造体全体に発生する熱衝撃応力を解放する意味で好ましい。但し、この空隙の形態は例えば図8に示す形態が、軸方向全長に亘って全て同一である必要はなく、凹溝長さに対する外壁部を構成する部材と隔壁の接触長さの割合が異なっても、熱応力を開放する効果は有している。

#### 【0015】

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁を構成する材料の気孔率が50~80%、平均細孔径が10~50 $\mu$ mであることが好ましいのは、以下の理由による。本発明の外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を形成しているハニカム本体の凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を形成し、凹溝を構成する隔壁と外壁部を一体化させたハニカム構造体において、気孔率が50%以上の場合は、外壁部を構成する材料が隔壁中の気孔に入り込みやすく、所謂アンカー効果が大きくなり、外壁部と凹溝が一体化され、ハニカム構造体の機械的強度を大きくできることから好ましいが、気孔率が80%を超える場合は、ハニカム構造体の隔壁自体の強度が低下し、ハニカム構造体の機械的強度が低下するから好ましくない。ここで言う、機械的強度は例えばアイソスタティック強度で代表され、ハニカム構造体のアイソスタティック強度が低下すると、触媒担体や微粒子捕集フィルタとして使用された際に、エンジンからの振動や、路面振動等の機械的応力により破損し、排気ガス浄化性能が低下する場合があるので好ましくない。また、同様に、平均細孔径が10 $\mu$ m以上の場合は、外壁部を構成する材料が隔壁中の気孔に入り込みやすく、所謂アンカー効果が大きくなり、外壁部と凹溝が一体化され、ハニカム構造体の機械的強度を大きくできることから好ましいが、平均細孔径が50 $\mu$ mを超える場合は、ハニカム構造体の隔壁自体の強度が低下し、ハニカム構造体の機械的強度が低下するから好ましくない。また、気孔率を50%以上、平均細孔径を10 $\mu$ m以上とした場合、上記のように外壁部と凹溝が強固に固着されることから、特許文献1や特許文献2の従来技術のセラミックハニカム構造体の場合は、耐熱衝撃性が低下するのであるが、本発明のセラミックハニカム

10

20

30

40

50

ム構造体の場合は、外壁部又は外壁部と凹溝の間に応力開放部を有しているもので、耐熱衝撃性の低下を小さくすることができる。尚、ハニカム構造体の隔壁の機械的強度低下を防ぐためには、上記のように気孔率及び平均細孔径の範囲を調整すると共に、隔壁中の細孔の形状を略球状にすることにより、粗大な細孔への応力集中を低減できることから好ましい。

#### 【0016】

本発明のセラミックハニカム構造体を構成するセラミック材料としては、本発明が主に、自動車エンジンの排気ガス浄化用触媒の担体として或いはディーゼルエンジンの排気ガス中の微粒子を除去するためのフィルタとして使用されるため、耐熱性に優れた材料を使用することが好ましく、コーゼライト、アルミナ、ムライト、窒化珪素、炭化珪素及びASからなる群から選ばれた少なくとも1種を主結晶とするセラミック材料を用いることが好ましい。中でも、コーゼライトを主結晶とするセラミックハニカム構造体は、安価で耐熱性、耐化学性に優れ、また低熱膨張であることから最も好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体において、外壁部を構成する部材としては、本発明が凹溝を構成する隔壁と、該凹溝に充填された外壁部の熱膨張係数差があったとしても耐熱衝撃性を改善せしめていることから、必ずしも熱膨張係数を一致させる必要はなく、凹溝を構成する隔壁の熱膨張係数に対して外壁部を構成する部材の熱膨張係数が大きくても、小さくても良く、例えばコーゼライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等から選ばれる耐熱性セラミックス骨材粒子に無機バインダー、必要に応じてセラミックファイバー、セメント等を添加したものを適宜選択すれば良い。

#### 【0017】

本発明のセラミックハニカム構造体の隔壁厚は0.1~0.5mmが好ましく、隔壁のピッチは1.3mm以上が好ましい。隔壁厚が0.1mm未満の場合は、特に外径が150mmを越えるようなハニカム構造体を製造する際に隔壁の強度が低下し、好ましくない。一方、隔壁厚が0.5mmを超える場合は、ハニカム構造体の排気ガスに対する隔壁の通気抵抗が大きくなり、圧力損失が大きくなるからである。より好ましい隔壁厚さは、0.2~0.4mmである。また、隔壁のピッチが1.3mm未満の場合は、ハニカム構造体のセルの開口面積が小さくなることから、ハニカム構造体の入口の圧力損失が大きくなるためである。ハニカム構造体の圧力損失が大きくなると、エンジンの出力低下につながるから好ましくない。

本発明のセラミックハニカム構造体は、外径150mm以上、全長150mm以上の所謂大型ハニカム構造体であることが好ましい。大型ハニカム構造体の場合、熱衝撃が作用した際に、ハニカム構造体の中心と表面の温度差が大きくなるため、クラックが隔壁に進展しやすくなるため、本発明の応力開放部により耐熱衝撃性を改善する効果が有効に現れるからである。

#### 【0018】

本発明の外表面に開口した空隙部を有するセラミックハニカム構造体を製造するには、例えばセラミックハニカム構造の焼成体の外周壁とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことにより、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にセラミック骨材及び無機バインダーからなるコート材を塗布、充填させ、例えば70℃以上に加熱せられた乾燥炉に、投入してコート材中に含まれる水分を急速乾燥することにより、コート材表面に開口した空隙部を形成させることができる。この空隙部が発生するのは急速乾燥によりコーティングされたコート材の表面と内部の水分量に差が生じ、表面と内部の乾燥収縮量の差が発生するからである。このコート材としては、コーゼライト、シリカ、アルミナ、ムライト、炭化珪素、窒化珪素等から選ばれる耐熱性セラミックス骨材粒子にセラミックファイバー、セメント、無機バインダー、水等を単独で或いは混合して用いることができ、更に必要に応じて有機バインダー等を混合することもできるが、これらに限定されるものではない。このとき、コート材中の骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量、或いは乾燥炉の温度を調整することにより、外表面に開口した空隙部の発生割合、空隙部の開口幅

、空隙部の形態を変化させることができるが、無機バインダの添加量や水分量を増加させると空隙部は発生し易くなる。なお、コート材の乾燥が終了した後は、必要に応じてコート材の焼成を行っても良い。

#### 【0019】

また、本発明の外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有するセラミックハニカム構造体を製造するには、セラミックハニカム構造の焼成体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝に粘度を20000cP以上に調整したコート材を塗布、充填させた後、乾燥させる。従来の特許文献1の方法のように、10000cP～20000cPの粘度を有するコート材を塗布した場合には、図8に示すように凹溝12の角隅部にまでコート材が充填され易いのであるが、コート材の粘度を20000cP以上の高粘度とすることにより、図7及び図8に示すように凹溝の角隅部までコート材が充填されないため、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有するセラミックハニカム構造体を得られる。尚、コート材の粘度を20000cP以上の高粘度にするには、骨材、無機バインダーや有機バインダーの種類や添加量、水分量等を調整することにより可能となる。また、コート材の乾燥が終了した後は、必要に応じてコート材の焼成を行っても良い。

#### 【0020】

尚、本発明のセラミックハニカム構造体を製造する際の、コート材の塗布については、前記のようにセラミックハニカム構造の焼成体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、最外周に位置するものが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填しても良いし、セラミックハニカム構造の乾燥体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、焼成を行った上で、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填しても良いし、セラミックハニカム構造の乾燥体の外周壁3とその周縁部を所定寸法より小さくする除去加工を行った後、外部に開口して軸方向に延びる凹溝にコート材を充填して、焼成を行っても良い。

#### 【発明の効果】

#### 【0021】

以上、説明のとおり、本発明のセラミックハニカム構造体によれば、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、前記外壁部表面の空隙部、或いは、前記凹溝と外壁部を構成する部材との間に形成された空隙といった応力開放部を少なくとも有することから、熱衝撃が作用しても、熱衝撃による応力が上記応力開放部で開放され、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展することを防ぐことにより、隔壁にクラックが入ることによって、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、特に微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通してしまうため、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来る。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態につき説明する。

#### （実施例1）

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 $\text{SiO}_2$  : 48～52%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 33～37%、 $\text{MgO}$  : 12～15%を含むようなコーゼライト生成原料粉末とし、これにメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成した。

#### 【0023】

次いで、土を公知の押出成形用口金を通してることにより、外周壁3と隔壁4とが一体に形成されたハニカム構造を有する成形体とした後、乾燥、焼成操作を加えることにより、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mm、外径寸法280mm、全長300mmの外周壁3と隔壁4とが一体に形成されたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体を得た。隔壁の気孔率は65%、平均細孔径は20 $\mu$ mであった。

【0024】

得られたコーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mmのセラミックハニカム本体を準備した。

【0025】

一方、コート材として、平均粒径10 $\mu$ mのコーゼライト粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10~15質量部配合し、更に、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度15000~19000cPのコート材を準備した。

【0026】

次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表1に示す各種乾燥温度に加熱した乾燥炉に投入し、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mmの本発明例1~6のセラミックハニカム構造体を得た。

この本発明例1~6のセラミックハニカム構造体では、コート材の粘度を15000~19000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されていた。また、コート材充填直後に、70℃~120℃の各温度に加熱した乾燥炉に、投入したため外壁部の外表面に開口した空隙部が発生していた。なお、外壁部外表面に開口した空隙部の観察は目視で行い、蛇行している空隙部については直線に近似して空隙部長さを計測し、セラミックハニカム構造体1ヶ中に存在していた複数の空隙部長さの合計を算出したうえで、(空隙部長さの合計) / (ハニカム構造体全長) を計算した。

【0027】

次に、作成した本発明例1~6セラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。耐熱衝撃温度の評価試験は、一定温度(室温+400℃)に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷した後、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面の目視観察を行い、隔壁に発生したクラックの有無を確認した。また、隔壁にクラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかった最高温度差(加熱温度-室温)を耐熱衝撃温度とした。アイソスタティック強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格(JASO)M505-87に基づき、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2mmのゴムで密着したものを、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。結果を表1に示す。

【0028】

10

20

30

40

【表 1】

試験NO.	骨材	コート材			乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティク 強度 (MPa)
		無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態 (図6)	(空隙部長さ合計)/ (ハニカム構造体全長)		
本発明例1	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	70°C12時間	(c)	0.7	500	2.2
本発明例2	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	80°C12時間	(a)	1.8	550	2.1
本発明例3	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	100°C12時間	(b)	3.9	575	1.9
本発明例4	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	110°C12時間	(c)	4.2	575	2.0
本発明例5	コーゼライトA	コロイダルシリカ	10	15000	120°C12時間	(d)	6.2	600	1.7
本発明例6	コーゼライトA	コロイダルシリカ	15	19000	120°C12時間	(f)	21.8	625	1.4

## 【0029】

本発明例1～6のセラミックハニカム構造体は、外壁部外表面に開口した空隙部を有していることから、この空隙部が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐため、耐熱衝撃温度は、550～625℃が得られた。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝にコート材が充填されていることから実用上問題ない1MPa以上が得られた。また(空隙部長さの合計)/(ハニカム構造体全長)の値が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、空隙部長さの合計がセラミックハニカム構造体の全長の1倍以上あれば、耐熱衝撃温度を高める効果のあることも確認された。

## 【0030】

## (比較例)

実施例1と同様の方法により、コーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、最外周に位置するセルが外部との間に隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、これを比較例1のセラミックハニカム構造体とした。一方、同様に外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、平均粒径10μmのコーゼライト粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10質量部配合し、更に、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度15000cPとしたコート材を、前記外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に塗布した。そして塗布直後に40℃の乾燥炉に投入し24時間乾燥したのち、70℃の乾燥炉で12時間乾燥させ、その後450℃まで加熱して、凹溝と外壁部が一体化された比較例2セラミックハニカム構造体を得た。

この比較例1及び2のセラミックハニカム構造体に対して実施例1と同様に、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度の測定を行った結果を表2に示す。

## 【0031】

【表 2】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態(図6)	空隙部長さ合計/ ハニカム構造体全長		
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	650	—
比較例2	コーゼ ライトA	コロイダ ルシリカ	10	15000	40°C24時間 70°C12時間	無し	—	400	2.5

## 【0032】

外壁部を形成していない比較例1のセラミックハニカム構造体は、隔壁と外壁部の熱膨張差の問題は発生しないが、650℃を超える熱衝撃を加えると、外径265.7mm、全長300mmという大型の構造体であることから中心部と表面間の温度差による熱応力により、隔壁にクラックが入るようになり、耐熱衝撃温度は650℃であった。この比較例1のセラミックハニカム構造体については、外壁部がないことから、外周部にゴムを密着させることが困難なためアイソスタティック強度は求めることは出来なかったが、外壁部が形成されていないハニカム構造体は、金属容器内に把持部材を使って、収納、保持することが実質的に不可能になることから、触媒担体や微粒子補修用フィルタとして使用することはできないという課題を抱えている。

また、比較例2のセラミックハニカム構造体は、コート材の粘度を15000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されており、コート材の最初の乾燥が40℃の低温であったため、外壁部の外表面に開口した空隙部は発生せず、図3に示す形態となった。従って、凹溝を構成する隔壁と外壁部が強固に固着一体化されており、アイソスタティック強度は実施例1で示された本発明例1～6のセラミックハニカム構造体に比べて高くなったが、外壁部の外表面に開口した空隙部からなる熱衝撃応力開放部を有していないため、耐熱衝撃温度は400℃となり、実施例1で示した、本発明例1～6のセラミックハニカム構造体に比べ、耐熱衝撃性に劣ることがわかった。

## 【0033】

## (実施例2)

実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのセラミックハニカム本体を準備した。

一方、コート材として、平均粒径20μmのコーゼライト粉末B100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10質量部配合し、これにメチルセルローズ、水と共に混練して、粘度25000～67000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周面に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、40℃で24時間乾燥したのち、70℃で12時間乾燥させた。この最初の乾燥温度が低かったため、実施例1に示した外壁部の外表面に開口した空隙部は発生していない。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルローズを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mm、本発明例7～11のセラミックハニカム構造体を得た。

その後、本発明例7～11のセラミックハニカム構造体に対して、実施例1と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。更に、耐熱衝撃温度が測定終了したハニカム構造体を軸方向に3当分に切断し、切断面での凹溝に充填され形成された外壁部形態の観察を行い、全凹溝のうち外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の個数割合をカウントした。

試験結果を、表3に示す。

## 【0034】



【表 3】

試験NO.	コート材				乾燥条件	空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)				
		種類	添加量 (質量部)					
本発明例7	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	25000	40°C24時間 70°C12時間	2	475	2.5
本発明例8	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	28000	40°C24時間 70°C12時間	7	525	2.5
本発明例9	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	50000	40°C24時間 70°C12時間	49	575	2.3
本発明例10	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	62000	40°C24時間 70°C12時間	90	600	1.8
本発明例11	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	67000	40°C24時間 70°C12時間	97	600	1.5

## 【0035】

表3に示すように、本発明例9～13のセラミックハニカム構造体は、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、熱衝撃応力によるクラックが外壁部に発生しても、この空隙で熱衝撃応力が開放され、クラックの進展を防ぐことが出来ることから、空隙が無く凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填されている比較例2のセラミックハニカム構造体に比べて、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくく、耐熱衝撃温度は比較例2のセラミックハニカム構造体に対して高くなった。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝に外壁部を構成する部材が充填されており、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有しているものの、実用上問題ない1MPa以上が得られた。

また、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、凹溝の全凹溝に対する個数割合が5%以上あると、耐熱衝撃温度を高める効果の大きくなることも確認された。

## 【0036】

## (実施例3)

実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は実施例1と同様に、平均粒径10μmのコーゼライト粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10質量部配合し、更に、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度52000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの本発明例12及び13のセラミックハニカム構造体を得た。

また、実施例1と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は、平均粒径15μmの非晶質シリカ粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で70質量部配合し、更に、前記非晶質シリカ粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度45000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの本発明例14及び15のセラミックハニカム構造体を得た。これら本発明例1

10

20

30

40

50

2～15のセラミックハニカム構造体の外表面に開口した空隙部の形態、セラミックハニカム構造体1々中に存在していた外表面に開口した空隙部の（空隙部長さの合計）／（ハニカム構造体全長）、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合は表4の通りであった。

その後、作成した本発明例12～15のセラミックハニカム構造体に対して、実施例1と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。試験結果を、表4に示す。

【0037】

【表4】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計) (図6)ハニカム構造体全長 (mm/mm2)				
		種類	添加量 (質量部)							
本発明例12	コーゼ ライトA	コロイダ ルシリカ	10	52000	70°C12時間	(a)	1.9	50	650	1.8
本発明例13	コーゼ ライトA	コロイダ ルシリカ	10	52000	100°C12時間	(b)	4.8	50	650	1.9
本発明例14	シリカ	コロイダ ルシリカ	7	45000	70°C12時間	(a)	1.7	42	625	2.0
本発明例15	シリカ	コロイダ ルシリカ	7	45000	100°C12時間	(b)	4.2	42	625	2.2

【0038】

表4に示すように、本発明例12～15のセラミックハニカム構造体は、外壁部に外表面に開口した空隙部を有しており、且つ外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、この外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐことが出来るため、耐熱衝撃温度は、比較例2のセラミックハニカム構造体の400°Cに比べて高くなった。しかも、外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙の二種類の応力開放部を有していることから、本発明例1～6及び本発明例9～13のハニカム構造体に比べても、耐熱衝撃温度は高くなった。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝に外壁部を構成する部材が充填されており、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有しているものの、実用上問題ない1MPa以上が得られた。

【0039】

以上はセラミックハニカム焼成体の周縁部を加工除去することにより、外周面に凹溝を有する、ハニカム構造体の外周面に外壁部を形成する製造工程例で説明したが、本発明の作用効果からすれば、セラミックハニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、焼成をすることにより、外周面に凹溝を有するハニカム構造体の外周面に外壁部を形成する製造方法、或いはセラミックハニカム乾燥体の周縁部を加工除去した後、外周面の凹溝に外壁部を形成するコート材を塗布後、ハニカム乾燥体と外壁部を同時に焼成する製造方法を採用しても同様の効果が得られることは言うまでもない。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図1】ハニカム構造体の斜視図である。

【図2】本発明に用いられるセラミックハニカム本体の一例を示す、外部に開口して軸方向に延びる凹溝の拡大図である。

【図3】図2に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す従来技術の説明図である。

【図4】図2に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す本発明の説明図である。

【図5】本発明のセラミックハニカム構造体の外壁部に形成された空隙部を外表面から観察した走直型顕微鏡写真である。

【図6】本発明の外壁部に空隙部を有するセラミックハニカム構造体の空隙部の形態を示

10

20

30

40

50

す説明図である。

【図 7】図 2 に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す本発明の説明図である。

【図 8】図 7 に示されるセラミックハニカム本体の凹溝に外壁部が設けられた状態を示す図面において、外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙を示す図である。

【符号の説明】

【0041】

1 : ハニカム構造体

3 : 外周壁

4 : 隔壁

6 : セル

12 : 凹溝

14 : セラミックハニカム本体

16 : 外壁部

18 : セラミックハニカム構造体

21 : 外壁部の外表面に形成された空隙部

22 : 外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙

51、54 : 凹溝を構成する隔壁の端部

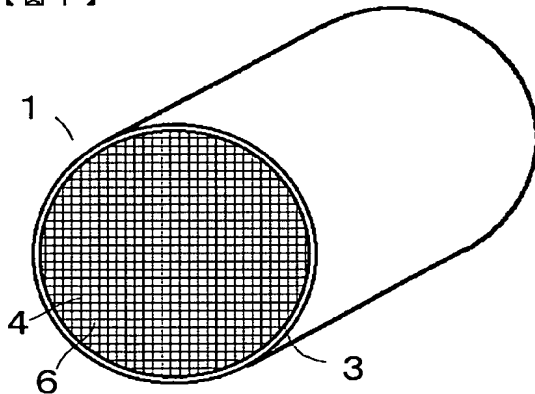
52、53 : 凹溝を構成する隔壁の交点

55、56、57、58 : 凹溝断面における外壁部を構成する部材と隔壁の交点

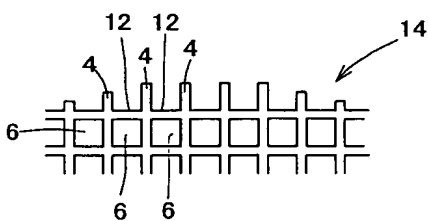
10

20

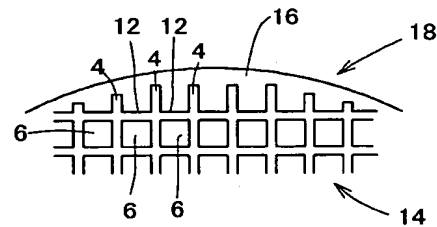
【図 1】



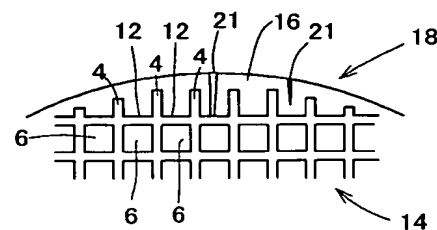
【図 2】



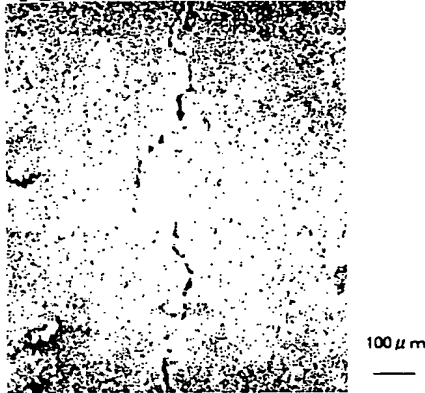
【図 3】



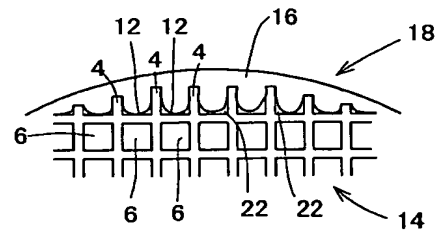
【図 4】



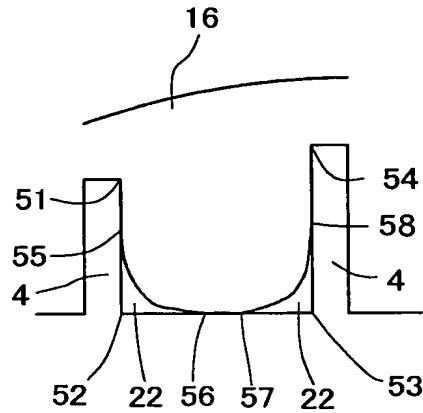
【図 5】



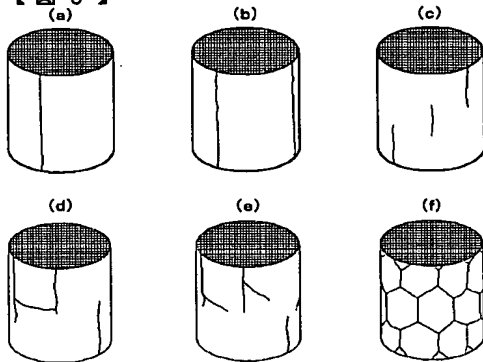
【図 7】



【図 8】



【図 6】



## 【手続補正書】

【提出日】平成16年1月13日(2004.1.13)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とするセラミックハニカム構造体。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項3】

前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることを特徴とする請求項2に記載のセラミックハニカム構造体。

## 【手続補正3】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】請求項 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項 5】

前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 に記載のセラミックハニカム構造体。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

即ち、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することを特徴とする。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の 1 倍以上であることが好ましい。

本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝の間の応力開放部が前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙であることが好ましい。また、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記外壁部を構成する部材と凹溝の間に形成された空隙部を有する凹溝の個数割合が全凹溝のうちの 5 % 以上であることが好ましく、20 % 以上であることが更に好ましい。

さらに、本発明のセラミックハニカム構造体において、前記隔壁を構成する材料の気孔率が 50 ~ 80 %、平均細孔径が 10 ~ 50  $\mu\text{m}$  であることが好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

以下、本発明の作用、効果について説明する。

本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に応力開放部を有する場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された場合には、熱衝撃により外壁部に発生する応力を開放するための応力開放部が外壁部と凹溝との間の少なくとも一部に形成されていると、この応力開放部が熱衝撃応力を開放し、クラックが

隔壁に進展しにくくなるため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来るのである。

また、本発明のセラミックハニカム構造体は、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を形成する外壁部を有するセラミックハニカム構造体において、前記外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に応力開放部を有することから、更にハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、応力開放部が外壁部及び外壁部と凹溝との間のそれぞれの少なくとも一部に存在する場合には、熱衝撃応力を開放する効果がより大きくなり、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展するのを防止する効果がより大きくなる。このため、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通し、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来るのである。

本発明のセラミックハニカム構造体は、前記外壁部における応力開放部が外表面に開口した空隙部である場合には、ハニカム構造体の耐熱衝撃性が大幅に向上する。即ち、本発明のセラミックハニカム構造体が例えば排気ガスにより急熱された場合には、予め外壁部の外表面に開口した空隙部が形成されていることから、当該空隙部の開口幅が拡大することによって、外壁部に作用する熱衝撃応力が開放されるため、熱衝撃によるクラックが、外壁部と隔壁との接合界面を超え、隔壁に進展することを防げるのである。

ここでいう空隙部とは外表面における開口幅が代表的には $2\mu\text{m}$ 以上で長さ $100\mu\text{m}$ 以上の細長い形状のものを指し、外壁部に形成された、セラミック骨材、無機バインダー等の間に存在する気孔とは区別されるものである。例えば、図4に模式図に示すように、空隙部21は、軸方向に延びる凹溝12に充填された外壁部16の外表面に形成されており、その深さ方向の先端は、外壁部内で閉じている場合や、凹溝12まで到達している場合等がある。意図的に形成した、この空隙部を外表面側から観察した走直型電子顕微鏡写真を図5に示す。

また、空隙部は図6(a)(b)(c)に示すように、軸方向に存在する場合のみならず、図6(d)(e)に示すように円周方向等に存在しても良いし、図6(f)に示すように亀甲状に存在しても、前記述べたように熱衝撃による応力を開放する効果がある。

ここで、前記外表面に開口した空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上であることが好ましいとしたのは、空隙部が多数存在すれば、熱衝撃応力を開放する観点からすれば、効果が大きいのであるが、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍以上あれば、少なくともハニカム構造体の外壁部に発生する熱衝撃応力の円周方向成分をセラミックハニカム構造体の全長に亘って開放できることから、耐熱衝撃性向上の効果が得られるためである。ここで、空隙部の長さの合計とは、ハニカム構造体1ヶ中の外表面に開口した空隙部長さの合計のことであり、ハニカム構造体1ヶ中に複数存在する場合はこれらの総和で表す。例えば、図6(a)は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍に相当し、図6(c)は、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の1倍より少し大きい場合に相当する。

尚、空隙部の長さの合計がセラミックハニカム構造体全長の3倍以上であれば、よりその効果が大きくなる。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

以上、説明のとおり、本発明のセラミックハニカム構造体によれば、隔壁で囲まれた多数のセルのうち、最外周に位置するセルが、外部との間の隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に延びる凹溝を形成しているセラミックハニカム本体の、前記凹溝を充填して外表面を有する外壁部を形成させたセラミックハニカム構造体において、前記凹溝と外壁部を構成する部材との間に形成された空隙といった応力開放部を少なくとも有することから、熱衝撃が作用しても、熱衝撃による応力が上記応力開放部で開放され、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展することを防ぐことにより、隔壁にクラックが入ることによって、隔壁が脱落して排ガスの浄化性能が低下したり、特に微粒子捕集用フィルタの場合は、入口側と出口側の流路が連通してしまうため、微粒子の捕集率が低下するといった、排気ガス浄化装置の浄化性能に係わる、致命的な問題に発展することを防ぐことが出来る。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0022】

以下、本発明を実施するための最良の形態につき説明する。

(参考例)

カオリン、タルク、シリカ、アルミナなどの粉末を調整して、質量比で、 $\text{SiO}_2$  : 48 ~ 52%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  : 33 ~ 37%、 $\text{MgO}$  : 12 ~ 15%を含むようなコーゼライト生成原料粉末とし、これにメチルセルローズ、ヒドロキシプロピルメチルセルローズ等のバインダー、潤滑剤、造孔材としてグラファイトを添加し、乾式で十分混合した後、規定量の水を添加、十分な混練を行って可塑化したセラミック杯土を作成した。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0026

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0026】

次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表1に示す各種乾燥温度に加熱した乾燥炉に投入し、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルローズを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のピッチ1.5mmの参考例1~6のセラミックハニカム構造体を得た。

この参考例1~6のセラミックハニカム構造体では、コート材の粘度を15000~19000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されていた。また、コート材充填直後に、70℃~120℃の各温度に加熱した乾燥炉に、投入したため外壁部の外表面に開口した空隙部が発生していた。なお、外壁部外表面に開口した空隙部の観察は目視で行い、蛇行している空隙部については直線に近似して空隙部長さを計測し、セラミックハニカム構造体1ヶ中に存在していた複数の空隙部長さの合計を算出したうえで、(空隙部長さの合計) / (ハニカム構造体全長) を計算した。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

次に、作成した参考例1~6セラミックハニカム構造体に対して、耐熱衝撃温度及びア

イソスタティック強度の試験を行った。耐熱衝撃温度の評価試験は、一定温度（室温＋400℃）に加熱された電気炉中にセラミックハニカム構造体を挿入して30分間保持し、その後室温に急冷した後、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面の目視観察を行い、隔壁に発生したクラックの有無を確認した。また、隔壁にクラックが発見されない場合は、電気炉の温度を25℃上昇させ同様の試験を行い、クラックが発生するまで繰り返した。そしてクラックが発見されなかった最高温度差（加熱温度－室温）を耐熱衝撃温度とした。アイソスタティック強度試験は、社団法人自動車技術会発行の自動車規格（JASO）M505－87に基づき、セラミックハニカム構造体の軸方向両端面に厚さ20mmのアルミ板を当接して両端を密閉するとともに、外壁部表面を厚さ2mmのゴムで密着したものを、圧力容器に入れ、圧力容器内に水を導入して、外壁部表面から静水圧を加え、破壊したときの圧力を測定して、アイソスタティック強度とした。結果を表1に示す。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

【表1】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計)/ (図6)ハニカム構造体全長			
参考例 1	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	15000	70℃12時間	(c)	0.7	500	2.2
参考例 2	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	15000	80℃12時間	(a)	1.8	550	2.1
参考例 3	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	15000	100℃12時間	(b)	3.9	575	1.9
参考例 4	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	15000	110℃12時間	(c)	4.2	575	2.0
参考例 5	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	10	15000	120℃12時間	(d)	6.2	600	1.7
参考例 6	コーゼル ライトA	コロイダル シリカ	15	19000	120℃12時間	(f)	21.8	625	1.4

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0029

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0029】

参考例1～6のセラミックハニカム構造体は、外壁部外表面に開口した空隙部を有していることから、この空隙部が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐため、耐熱衝撃温度は、550～625℃が得られた。一方、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝にコート材が充填されていることから実用上問題ない1MPa以上が得られた。また（空隙部長さの合計）／（ハニカム構造体全長）の値が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、空隙部長さの合計がセラミックハニカム構造体の全長の1倍以上あれば、耐熱衝撃温度を高める効果のあることも確認された。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更



## 【補正の内容】

【0030】

(比較例)

参考例と同様の方法により、コーゼライト質セラミックハニカム焼成体の周縁部を円筒研削盤を用いて加工除去することにより、最外周に位置するセルが外部との間に隔壁を有しないことによって、外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、これを比較例1のセラミックハニカム構造体とした。一方、同様に外部に開口して軸方向に伸びる凹溝を有し、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mm、外径寸法265.7mm、全長300mmであるコーゼライト質セラミックハニカム本体を準備し、平均粒径10 $\mu$ mのコーゼライト粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10質量部配合し、更に、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度15000cPとしたコート材を、前記外周部に凹溝を有するハニカム本体の外周部に塗布した。そして塗布直後に40℃の乾燥炉に投入し24時間乾燥したのち、70℃の乾燥炉で12時間乾燥させ、その後450℃まで加熱して、凹溝と外壁部が一体化された比較例2セラミックハニカム構造体を得た。

この比較例1及び2のセラミックハニカム構造体に対して参考例と同様に、耐熱衝撃温度、アイソスタティック強度の測定を行った結果を表2に示す。

## 【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

外壁部を形成していない比較例1のセラミックハニカム構造体は、隔壁と外壁部の熱膨張差の問題は発生しないが、650℃を超える熱衝撃を加えると、外径265.7mm、全長300mmという大型の構造体であることから中心部と表面間の温度差による熱応力により、隔壁にクラックが入るようになり、耐熱衝撃温度は650℃であった。この比較例1のセラミックハニカム構造体については、外壁部がないことから、外周部にゴムを密着させることが困難なためアイソスタティック強度は求めることは出来なかったが、外壁部が形成されていないハニカム構造体は、金属容器内に把持部材を使って、収納、保持することが実質的に不可能になることから、触媒担体や微粒子補修用フィルタとして使用することはできないという課題を抱えている。

また、比較例2のセラミックハニカム構造体は、コート材の粘度を15000cPに調整して塗布したことから、外壁部を構成する部材は凹溝の角隅部にまで充填されており、コート材の最初の乾燥が40℃の低温であったため、外壁部の外表面に開口した空隙部は発生せず、図3に示す形態となった。従って、凹溝を構成する隔壁と外壁部が強固に固着一体化されており、アイソスタティック強度は参考例で示された参考例1～6のセラミックハニカム構造体に比べて高くなったが、外壁部の外表面に開口した空隙部からなる熱衝撃応力開放部を有していないため、耐熱衝撃温度は400℃となり、参考例で示した、参考例1～6のセラミックハニカム構造体に比べ、耐熱衝撃性に劣ることがわかった。

## 【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0033】

## (実施例 1)

参考例と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径 265.7 mm、全長 300 mm、隔壁厚 0.3 mm、隔壁のピッチ 1.5 mm のセラミックハニカム本体を準備した。

一方、コート材として、平均粒径 20  $\mu$ m のコーゼライト粉末 B100 質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で 10 質量部配合し、これにメチルセルロース、水と共に混練して、粘度 25000~67000 cP のコート材を準備した。次いで、前記準備した外周面に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、40℃で 24 時間乾燥したのち、70℃で 12 時間乾燥させた。この最初の乾燥温度が低かったため、参考例に示した外壁部の外表面に開口した空隙部は発生していない。その後 450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径 266.7 mm、全長 300 mm、隔壁厚 0.3 mm、隔壁のピッチ 1.5 mm、本発明例 1~5 のセラミックハニカム構造体を得た。

その後、本発明例 1~5 のセラミックハニカム構造体に対して、参考例と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。更に、耐熱衝撃温度が測定終了したハニカム構造体を軸方向に 3 当分に切断し、切断面での凹溝に充填され形成された外壁部形態の観察を行い、全凹溝のうち外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の個数割合をカウントした。

試験結果を、表 3 に示す。

【手続補正 15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0034

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0034】

【表 3】

試験NO.	コート材				乾燥条件	空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティック 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ 種類	添加量 (質量部)	粘度 (cP)				
本発明例 1	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	25000	40°C24時間 70°C12時間	2	475	2.5
本発明例 2	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	28000	40°C24時間 70°C12時間	7	525	2.5
本発明例 3	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	50000	40°C24時間 70°C12時間	49	575	2.3
本発明例 4	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	62000	40°C24時間 70°C12時間	90	600	1.8
本発明例 5	コーゼ ライトB	コロイダ ルシリカ	10	67000	40°C24時間 70°C12時間	97	600	1.5

【手続補正 16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0035】

表 3 に示すように、本発明例 1~5 のセラミックハニカム構造体は、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、熱衝撃応力によるクラックが外壁部に発生しても、この空隙で熱衝撃応力が開放され、クラックの進展を防ぐことが出来ることから、空隙が無く凹溝の角隅部にまで外壁部を構成する部材が充填されている比較例 2 のセラミックハニカム構造体に比べて、熱衝撃によるクラックが隔壁にまで進展しにくく、耐熱衝撃温度は比較例 2 のセラミックハニカム構造体に対して高くなった。一方

、アイソスタティック強度は、軸方向に伸びた凹溝に外壁部を構成する部材が充填されており、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有しているものの、実用上問題ない1 MPa以上が得られた。

また、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合が大きい方が、耐熱衝撃温度の高くなることが確認され、凹溝の全凹溝に対する個数割合が5%以上あると、耐熱衝撃温度を高める効果の大きくなることも確認された。

【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0036

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0036】

(実施例2)

参考例と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は参考例と同様に、平均粒径10 $\mu$ mのコーゼライト粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で10質量部配合し、更に、前記コーゼライト粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度52000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mmの本発明例6及び7のセラミックハニカム構造体を得た。

また、参考例と同様の方法により、外周面に凹溝を有する、外径265.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mmのハニカム構造体本体を準備した。コート材は、平均粒径15 $\mu$ mの非晶質シリカ粉末A100質量部に対して、コロイダルシリカを固形分で70質量部配合し、更に、前記非晶質シリカ粉末とコロイダルシリカの合計100質量部に対して、1.2質量部のメチルセルロースを配合し、水と共に混練して、粘度45000cPのコート材を準備した。次いで、前記準備した外周部に凹溝を有するハニカム体の外周部に、前記コート材を塗布したうえで、表4に示すように、70℃或いは100℃に加熱した乾燥炉に投入し、急熱を加え、熱風乾燥を行った。その後450℃まで加熱して、上記メチルセルロースを分解除去すると共に、凹溝と外壁部が一体化された外径266.7mm、全長300mm、隔壁厚0.3mm、隔壁のビッチ1.5mmの本発明例8及び9のセラミックハニカム構造体を得た。これら本発明例6～9のセラミックハニカム構造体の外表面に開口した空隙部の形態、セラミックハニカム構造体1ヶ中に存在していた外表面に開口した空隙部の(空隙部長さの合計)/(ハニカム構造体全長)、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝の全凹溝に対する個数割合は表4の通りであった。

その後、作成した本発明例6～9のセラミックハニカム構造体に対して、参考例と同様に、耐熱衝撃温度及びアイソスタティック強度の試験を行った。試験結果を、表4に示す。

【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0037

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0037】

【表 4】

試験NO.	コート材				乾燥条件	外表面の空隙部		空隙を有する凹溝 個数割合 (%)	耐熱衝撃 温度 (°C)	アイソ スタティク 強度 (MPa)
	骨材	無機バインダ		粘度 (cP)		形態(空隙部長さ合計) (図6) ハニカム構造体全長				
		種類	添加量 (質量部)							
本発明例 6	コーゼル ライトA	コロイダルシリカ	10	52000	70°C12時間	(a)	1.9	50	650	1.8
本発明例 7	コーゼル ライトA	コロイダルシリカ	10	52000	100°C12時間	(b)	4.8	50	650	1.9
本発明例 8	シリカ	コロイダルシリカ	7	45000	70°C12時間	(a)	1.7	42	625	2.0
本発明例 9	シリカ	コロイダルシリカ	7	45000	100°C12時間	(b)	4.2	42	625	2.2

## 【手続補正 19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0038

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0038】

表4に示すように、本発明例6～9のセラミックハニカム構造体は、外壁部に外表面に開口した空隙部を有しており、且つ外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有する凹溝を有していることから、この外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙が熱衝撃による応力を開放することによって、熱衝撃によるクラックが隔壁に進展することを防ぐことが出来るため、耐熱衝撃温度は、比較例2のセラミックハニカム構造体の400℃に比べて高くなった。しかも、外表面の空隙部及び、外壁部を構成する部材と凹溝の間の空隙の二種類の応力開放部を有していることから、参考例1～6及び本発明例1～6のハニカム構造体に比べても、耐熱衝撃温度は高くなった。一方、アイソスタティク強度は、軸方向に伸びた凹溝に外壁部を構成する部材が充填されており、外壁部を構成する部材と凹溝の間に空隙を有しているものの、実用上問題ない1MPa以上が得られた。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

テーマコード (参考)

F 0 1 N 3/02

B 0 1 D 53/36

C

// B 0 1 D 39/20

B 0 1 D 39/20

D

Fターム(参考) 4G069 AA01 BA02A BA02B BA13A BA13B CA02 CA03 EA19 EA26 EA28  
EB04 EB12Y EB14Y EB15Y EC17X EC17Y EC27 ED03 ED06

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**